

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MODÉLISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR ET
D'HUMIDITÉ DANS UNE MEMBRANE DE CELLULOSE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE EXTENSIONNÉE DE
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

PAR
DOMINIQUE DESROSIERS

AVRIL 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement n°8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, remercier mon directeur de recherche, M. Roland Côté, et mon codirecteur, M. Sylvain Robert, qui m'ont guidé dans la réalisation des mes travaux. Je suis reconnaissant de l'aide financière qu'ils m'ont apporté sans laquelle la poursuite de mes études n'aurait pas été possible.

Je veux aussi remercier Mme Agnès Lejeune pour le support technique qu'elle m'a apporté pour l'observation des produits par microscopie électronique de même que M. Pierre Bénard pour l'utilisation de l'ordinateur en parallèle de l'Institut de recherche sur l'hydrogène et M. Benjamin Angers pour son support informatique.

Je remercie également Noémie Bergeron ainsi que ma famille pour les encouragements qu'ils m'ont manifestés tout au long de mes études de maîtrise.

Table des matières

Liste des figures	V
Liste des tableaux	IX
Liste des équations	XI
Liste des abréviations	XIV
Liste des symboles	XVII
Résumé	xix
CHAPITRE 1 - Introduction et théorie	1
1.1 La cellulose	1
1.1.1 Le bois et la fibre	1
1.1.2 Les polysaccharides	4
1.1.3 La lignine	5
1.1.4 Mise en pâte	7
1.2 Caractérisation de la cellulose par MET	9
1.2.1 Fonctionnement du MET	9
1.2.2 Méthodes utilisées pour augmenter le contraste	10
1.3 ICP optique	12
1.4 Méthodes de modélisation moléculaire	13
1.4.1 Ab initio	13
1.4.2 Semi-empirique	14
1.4.3 La théorie de la fonctionnelle de densité	15
1.4.4 Mécanique moléculaire	15
1.4.5 Méthode mésoscale	17
1.4.6 Développement de la méthode DPD	18
1.5 Travaux antérieurs et but du projet	21
CHAPITRE 2 - Matériel et méthode	22
2.1 Produits utilisés	22
2.2 Appareillage utilisé	23

2.3	Protocoles	23
2.3.1	Réduction du formate de cuivre par chauffage	24
2.3.2	Préparation de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine	25
2.3.3	Association du cupriéthylènediamine avec la cellulose.....	26
2.3.4	Analyse ICP du cuivre complexé.....	34
2.3.5	Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose	36
2.3.6	Réduction de la taille des fibres en nanofibres	37
2.4	Méthode Mésoscale	37
2.4.1	Les espèces	38
2.4.2	Les interactions.....	41
2.4.3	Module Synthia.....	52
2.4.4	Paramètre de modélisation.....	55
CHAPITRE 3 - Résultats et discussion.....		65
3.1	Caractérisations de la cellulose par MET	65
3.1.1	Réduction du cuivre avec le formate	65
3.1.2	Réduction du cuivre dans l'éthylène glycol.....	68
3.1.3	Réduction du cuivre avec l'hydrazine	69
3.1.4	Analyse ICP-ES	77
3.1.5	Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose	77
3.2	Modélisation	81
3.2.1	Morphologie	82
3.2.2	Distribution de l'eau	90
3.2.3	Diffusion de l'eau	92
3.2.4	Pourcentage d'eau.....	94
3.2.5	Rigidité des liaisons entre les perles de cellulose cristalline	96
CHAPITRE 4 - Conclusion.....		101
Annexe		104
Bibliographie.....		111

Liste des figures

Figure 1.1	Composantes du bois.....	1
Figure 1.2	Composantes d'une fibre de bois	3
Figure 1.3	Unité de base de la cellulose, le cellobiose	3
Figure 1.4	La forme chaise pour le cellobiose (en haut) l'unité répétitive de la cellulose et le maltose (en bas) l'unité répétitive de l'amylose.....	5
Figure 1.5	Unité phénylpropane	6
Figure 1.6	Unités précurseurs de la lignine	6
Figure 1.7	Structure modèle d'une lignine de bois mou [5]	7
Figure 1.8	Schéma d'un microscope électronique à transmission.....	10
Figure 1.9	Cône de diffusion des électrons dans un microscope électronique à transmission.....	12
Figure 2.1	Définition de la molécule x dans la fenêtre de calcul DPD.....	40
Figure 2.2	Relation entre le paramètre de Flory-Huggins et le paramètre de répulsion de DPD déterminée par Groot et Warren. La courbe bleue avec triangles représente une densité de perle de 5, et la courbe rose avec carrés, une densité de perle de 3.	43
Figure 2.3	Onglet des interactions DPD.	44
Figure 2.4	Fenêtre des options de ressort et d'angle	45
Figure 2.5	Onglet de la configuration du système DPD	46
Figure 2.6	Conditions frontières périodiques	47
Figure 2.7	Conditions frontières périodiques et cisaillement imposé.....	48
Figure 2.8	Onglet de la configuration de la longueur de la simulation et la fréquence des mises à jour	48
Figure 2.9	Onglet du contrôle de la «job»	51
Figure 2.10	Fenêtre Setup du module Synthia.....	52
Figure 2.11	Onglet de la sélection du polymère	53
Figure 2.12	Librairie des monomères définis dans le module Synthia.....	53
Figure 2.13	Onglet Copolymers du module Synthia	54
Figure 2.14	Onglet Properties du module Synthia.....	55
Figure 2.15	Définition des espèces dans le module DPD dans Materials Studio	56
Figure 2.16	Paramètres du système utilisés dans les simulations.....	58

Figure 2.17	Matrice des paramètres de répulsion entre la cellulose amorphe et cristalline.....	59
Figure 2.18	Matrice des paramètres de répulsion et de dissipation entre les différentes perles de la simulation.....	60
Figure 2.19	Contraintes d'angle et de dureté des liaisons utilisées dans les simulations de la cellulose cristalline.....	61
Figure 2.20	Paramètre du temps des modélisations faites lors du projet.....	62
Figure 2.21	Paramètres utilisés pour le lancement de la simulation sur l'ordinateur en parallèle	63
Figure 3.1	Imprégnation de la fibre de cellulose avec le formate de cuivre et réduction du cuivre par chauffage au four à 200°C sous atmosphère inerte. En haut, solution diluée (0,1 M) et en bas solution concentrée (0,25 M).)	67
Figure 3.2	Particules de cuivre métallique obtenues par réduction avec l'éthylène glycol en milieu basique à partir de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine	68
Figure 3.3	Agrégats de cuivre métallique et d'amidon obtenus par réduction avec l'éthylène glycol basique à partir du cupriéthylènediamine associé à l'amidon	69
Figure 3.4	Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine en milieu aqueux de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine.....	71
Figure 3.5	Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine dans l'éthylène glycol de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine	71
Figure 3.6	Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine dans l'éthylène glycol de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec une agitation ultrasonique	72
Figure 3.7	Matrice amorphe d'amidon associé avec du cuivre métallique obtenue par réduction à l'hydrazine en milieu aqueux à partir de la solution de cupriéthylènediamine associé à l'amidon.....	72
Figure 3.8	Matrice amorphe d'amidon associé avec du cuivre métallique obtenue par réduction à l'hydrazine dans l'éthylène glycol après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine associé à l'amidon dans le bain ultrasonique	73
Figure 3.9	Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose obtenu par réduction à l'hydrazine en milieu aqueux après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine-cellulose dans le bain ultrasonique	74
Figure 3.10	Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose obtenu par réduction à l'hydrazine dans l'éthylène glycol après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine-cellulose dans le bain ultrasonique	74

Figure 3.11	Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose. Le cupriéthylènediamine-cellulose fut d'abord précipité dans le méthano, dispersé dans le méthanol avec le bain ultrasonique et réduit à l'hydrazine.	75
Figure 3.12	Échange des ions cuivre complexés à l'éthylènediamine pour des ions cuivre hexahydratés, suivi de la réduction à l'hydrazine dans le méthanol et de la dispersion dans le bain à ultrason.	76
Figure 3.13	Réaction d'oxydation des groupements alcools primaires à l'aide du 4-acétamido-TEMPO	78
Figure 3.14	Mécanisme de la réaction en deux étapes de l'oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique	79
Figure 3.15	Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose avec le 4-acétamido-TEMPO	81
Figure 3.16	Détermination du paramètre de répulsion entre les perles cristallines (rouge) et amorphes (gris)	82
Figure 3.17	Morphologie de la cellulose à différents pourcentages de cellulose cristalline	84
Figure 3.18	Dimensions mesurées pour les tubes à 50 % (à gauche) et 60 % (à droite) de cellulose cristalline.	85
Figure 3.19	Morphologie de la cellulose à 30 % de cellulose cristalline en imposant un alignement des perles avec différents cisaillements	86
Figure 3.20	Conditions frontières périodiques, cisaillement imposé et déplacement.....	87
Figure 3.21	Cisaillement imposé important et déplacement.....	88
Figure 3.22	Morphologie de la cellulose à différents pourcentages de cristallinité en imposant un alignement aux perles avec un cisaillement de 0,2 en unités réduites DPD.....	89
Figure 3.23	Distribution de l'eau dans trois modèles selon des différents paramètres de répulsion entre les perles d'eau (bleu) et la cellulose	90
Figure 3.24	Distribution de l'eau dans trois modèles sans la partie cristalline en haut et sans la partie cristalline et la partie amorphe en bas.....	91
Figure 3.25	Coefficient de diffusion des perles d'eau en fonction du temps en unité DPD pour les trois modèles.....	93
Figure 3.26	Coefficient de diffusion des perles d'eau en fonction du temps pour les trois modèles.....	93
Figure 3.27	Structure de la membrane à différents pourcentages d'eau. En haut, il y a les trois composantes et en bas il n'y a que la partie amorphe (grise)	95

Figure 3.28	Structure des perles de cellulose amorphe pour des rigidités de liaisons entre les perles cristallines de 25, 50, 75, 100, 125 et 150 en unités réduites DPD.....	96
Figure 3.29	Structure de la cellulose selon des rigidités de liaison entre les perles cristallines variant de 25 à 150 par multiple de 25 en unités réduites DPD.....	97
Figure 3.30	Structure des perles amorphes à la limite entre les patrons de structure carrée ou hexagonale.....	98
Figure 3.31	Structure des perles amorphes (en haut) et de la cellulose (en bas) à une rigidité de 90 en unités réduites DPD.....	99

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Composition approximative du bois dur et du bois mou.....	4
Tableau 1.2	Rendement de la mise en pâte de pin et de bouleau avec le procédé Kraft	8
Tableau 2.1	Produits chimiques utilisés.....	22
Tableau 2.2	Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	22
Tableau 2.3	Liste des appareillages utilisés durant mon projet.....	23
Tableau 2.4	Rapport molaire pour la formation de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine	26
Tableau 2.5	Rapport molaire pour l'association de la cellulose avec le cupriéthylènediamine	27
Tableau 2.6	Rapport molaire de la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec l'éthylène glycol basique.....	28
Tableau 2.7	Rapport molaire de l'association de l'amidon avec le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine	29
Tableau 2.8	Rapport molaire pour la réduction du cupriéthylènediamine-amidon en milieu basique avec l'éthylène glycol	29
Tableau 2.9	Rapport molaire pour la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine-cellulose avec l'éthylène glycol basique	30
Tableau 2.10	Rapport molaire pour la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec l'hydrazine.....	31
Tableau 2.11	Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du cupriéthylènediamine associé à l'amidon	32
Tableau 2.12	Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du cupriéthylènediamine associé à la cellulose.....	32
Tableau 2.13	Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du solide de cupriéthylènediamine-cellulose.....	34
Tableau 2.14	Rapport molaire de la réaction d'oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose.....	37
Tableau 3.1	Rendement (R) de la réduction du formate de cuivre par chauffage sous atmosphère inerte sur le papier et sur les fibres de cellulose	66
Tableau 3.2	Rendements expérimentaux obtenus pour les différentes expériences réalisées avec l'hydrazine comme réducteur.....	70
Tableau 3.3	Analyse ICP du cuivre dans la cellulose	77
Tableau 3.4	Paramètre de solubilité déduit des modélisations.....	83

Tableau 3.5	Paramètres de solubilité et de répulsion des trois modèles	91
Tableau 3.6	Coefficients de diffusion de l'eau des trois modèles.....	94

Liste des équations

Eq. 1.1	$C = \frac{I(x + \Delta x, y + \Delta y) - I(x, y)}{I(x, y)}$	11
Eq. 1.2	$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad ; \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i$	19
Eq. 1.3	$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} (\vec{f}_{ij}^c + \vec{f}_{ij}^D + \vec{f}_{ij}^R)$	19
Eq. 1.4	$\vec{f}_{ij}^c = a_{ij}(1 - \frac{r_{ij}}{R_c})\hat{r}_{ij}, \quad r_{ij} < R_c$	19
	$\vec{f}_{ij}^c = 0, \quad r_{ij} \geq R_c$	
Eq. 1.5	$\vec{f}_{ij}^c = a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad r_{ij} < 1$	19
	$\vec{f}_{ij}^c = 0, \quad r_{ij} \geq 1$	
Eq. 1.6	$r_{ij} = r_i - r_j$	20
	$\hat{r}_{ij} = \frac{r_{ij}}{ r_{ij} }$	
Eq. 1.7	$f_{ij}^D = \gamma \omega^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}$	20
	$f_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij})(\hat{r}_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij}$	
Eq. 1.8	$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$	20
	$\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t - t')$	
Eq. 1.9	$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2$	20
	$\sigma^2 = 2\gamma k_B T$	
Eq. 1.10	$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = (1 - r)^2, \quad r < 1$	20
	$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = 0, \quad r \geq 1$	
Eq. 2.1	$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 4H_2O + 4e^-$	30
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	
	$2Cu^{2+} + 1N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Cu^0 + 1N_2 + 4H_2O$	

Eq. 2.2	$n_{DPD} = \frac{M_p}{M_m C_\infty}$	39
Eq. 2.3	$C_n = \frac{\langle r_o \rangle^2}{N_m l^2}$	39
Eq. 2.4	$l^2 = \sum_{i=1}^{N_l} l_i^2$	39
Eq. 2.5	$p = \rho k_B T + \alpha a \rho^2$	41
Eq. 2.6	$\kappa^{-1} = 1 + \frac{2\alpha a \rho}{k_B T}$	41
Eq. 2.7	$a \approx 75 \frac{k_B T}{\rho}$	41
Eq. 2.8	$\chi = \frac{\ln\left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)}{1-2\phi}$	42
Eq. 2.9	$a_y(\rho=3) = \frac{\chi}{0,286} + 25$	42
Eq. 2.10	$a_y(\rho=5) = \frac{\chi}{0,689} + 15$	42
Eq. 2.11	$\chi = \frac{V_{ref}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT}$	43
Eq. 2.12	$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_{mol}}}$	43
Eq. 2.13	$b = C_\infty l$	56
Eq. 2.14	$m_s = \frac{M_m C_n}{N_A}$	56
Eq. 2.15	$E = \overline{k_B T}(k_B T)$	63
Eq. 2.16	$E = \frac{mb^2}{l^2} = k_B T$	63
	$t = b \sqrt{\frac{m}{k_B T}}$	63

Eq. 2.17	$t_s = \bar{t} \cdot t$	64
Eq. 2.18	$D_i = \overline{D}_i \cdot \frac{b^2}{t}$	64
Eq. 2.19	$c = \frac{\bar{c}}{t}$	64

Liste des abréviations

% v/v	Pourcentage du volume du soluté sur le volume de solution
4-Acétamido-TEMPO	4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyde
AM1	<i>Austin Model 1</i> , une méthode semi-empirique
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i> , un champ de force de mécanique moléculaire
Ca	Perle de cellulose amorphe, modélisation méthode mésoscale
Cc	Perle de cellulose cristalline, modélisation méthode mésoscale
CHARMM	<i>Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics</i> , un champ de force de mécanique moléculaire
CI	<i>Configuration Interaction</i> , une méthode <i>ab initio</i> corrélée
CNDO	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> , une méthode semi-empirique
Cu	Cuivre
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , une méthode informatique basée sur la densité électronique totale
DPD	<i>Dissipative Particle Dynamics</i> , un algorithme mésoscale
Eb.	Point d'ébullition
en	Ligand éthylènediamine
Fu.	Point de fusion
g	Gramme
Go	Gigaoctet
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i> , une fonction mathématique servant à décrire la fonction d'onde d'un électron dans un atome
Ha	Hartree, unité atomique d'énergie
HF	<i>Hartee-Fock</i> , une méthode <i>ab initio</i> basée sur les interactions électron-électron moyennées
HS ⁻	Ion hydrogénosulfure
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> , une méthode d'analyse chimique qui permet de doser des éléments par spectrométrie
INDO/S	<i>Spectroscopic Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> , une méthode semi-empirique
IRH	Institut de recherche sur l'hydrogène, UQTR
kV	kilovolt
M	Concentration en mol/litre

MC	<i>Monte Carlo</i> , une technique de simulation qui incorpore le mouvement aléatoire des atomes ou molécules
MeOH	Méthanol
MET	Microscope Électronique à Transmission
Mhz	Mégahertz
MINDO	<i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> , une méthode semi-empirique
mL	millilitre
MM	<i>Molecular Mechanics</i> , Mécanique Moléculaire, une méthode empirique servant à prédire la forme des molécules et leurs interactions
MMn (n=1 à 4)	Noms d'une famille de champs de force de mécanique moléculaire similaires
MMFF	<i>Merck Molecular Force Field</i> , un champ de force de mécanique moléculaire
mmol	millimole
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i> , une méthode semi-empirique
Mo	Mégaoctet
MPa	Mégapascal
Na ₂ S	Sulfure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium ou soude caustique
Pa	Pascal
PFSA	Membrane d'acide perfluorosulfonique
PM3	<i>Parameterization Method 3</i> , une méthode semi-empirique
PPP	<i>Pariser-Parr-Pople</i> , une méthode semi-empirique
QSPR	<i>Quantitative Structure-Property Relationship</i> , une technique servant à calculer les propriétés chimiques
RAM	<i>Random Access Memory</i> , mémoire vive
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPM	Révolutions par minute
SAM1	<i>Semi-ab initio Method 1</i> , une méthode semi-empirique
SINDO	<i>Symmetrically orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> , une méthode semi-empirique
TNDO	<i>Typed Neglect of Differential Overlap</i> , une méthode semi-empirique servant à calculer les déplacements chimiques en RMN
UFF	<i>Universal Force Field</i> , un champ de force de mécanique moléculaire
W	Perle d'eau, modélisation méthode mésoscale
ZINDO	<i>Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> , synonyme de <i>INDO/S</i> , une méthode semi-empirique

α	Position axiale sur un cycle de type cyclohexane en conformation chaise
β	Position équatorial sur un cycle de type cyclohexane en conformation chaise

Liste des symboles

$\langle r_o \rangle^2$	Distance moyenne de bout en bout du polymère
a	Amplitude de la force conservative
a_{ij}	Maximum de répulsion entre les perles
b	Taille des perles
c	Cisaillement
\bar{c}	Cisaillement en unités réduites <i>DPD</i>
C_∞	Rapport caractéristique du polymère
d	Épaisseur de l'échantillon
D_i	Coefficient de la diffusion d'une perle i
\overline{D}_i	Coefficient diffusion en unité <i>DPD</i>
E	Énergie du système
E_0	Faisceau d'électron
E_{coh}	Énergie de cohésion
f^c	Force de répulsion
f^D	Force dissipative
f^R	Force aléatoire
\vec{f}	Vecteur force
$I(x,y)$	Intensité des électrons
$\overline{I(x,y)}$	Valeur moyenne de l'intensité
k_B	Constante de Boltzmann
$\overline{k_B T}$	Énergie thermique en unités réduites <i>DPD</i>
l	Longueur du monomère
M	Grandissement du microscope
M_m	Masse molaire du monomère
M_p	Masse molaire du polymère
m_s	Masse de la perle
\overline{m}	Masse en unités réduites <i>DPD</i>
N	Nombre de fonctions utilisés dans un jeu de base (« <i>basis set</i> ») décrivant une fonction d'onde dans un calcul <i>ab initio</i>
N_A	Nombre d'Avogadro
n_{DPD}	Nombre de perles pour décrire un polymère
N_m	Nombre de monomères
p	Pression

R	Constante des gaz
R_c ou r_c	Rayon critique
\vec{r}	Vecteur position
\hat{r}_{ij}	Vecteur unitaire de position
T	Température en kelvin
t	Temps pour déplacer la perle de son diamètre
\bar{t}	Temps adimensionnel de <i>DPD</i>
t_s	Temps de la simulation
V_{mol}	Volume molaire
V_{ref}	Volume molaire moyen des composantes
δ	Paramètre de solubilité
Δx	Variation entre deux points selon l'axe des x
Δy	Variation entre deux points selon l'axe des y
κ^{-1}	Compressibilité
\vec{v}	Vecteur vitesse
$\theta_{ij}(t)$	Variable de fluctuation aléatoire
ρ	Densité de perle
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
ω^D	Fonctions de masse de la force dissipative qui dépendent de r
ω^R	Fonctions de masse de la force aléatoire qui dépendent de r
Φ	Fraction du volume de la composante minoritaire des phases qui coexistentent
γ	Amplitude de la fonction dissipative
σ	Amplitude de la fonction aléatoire

Résumé

Dans un souci d'un air ambiant sain, les nouvelles constructions sont dotées d'échangeurs d'air qui permettent de remplacer l'air vicié intérieur par l'air sain extérieur. Cependant, ce changement d'air entraîne une perte d'énergie si l'on doit chauffer l'air extérieur froid ou refroidir l'air extérieur chaud qui entre dans la maison. C'est pourquoi il est important d'avoir un échangeur d'air qui réussit à récupérer l'énergie de l'air qui sort ou dissiper celle de l'air qui entre. Dans le but d'optimiser les performances des membranes des échangeurs d'air, une compréhension des interactions moléculaires est nécessaire. Donc, l'objectif de ma maîtrise est d'établir un modèle moléculaire du transfert d'humidité et de chaleur à travers une membrane de cellulose qui est une composante importante des membranes des échangeurs d'air.

Premièrement, à l'aide de la microscopie électronique, nous étudierons la structure de la cellulose, ceci nous dévoilera l'allure de la modélisation à effectuer afin de mimer le plus fidèlement possible la réalité telle qu'observée expérimentalement. Nous devons augmenter le contraste entre les chaînes polymériques pour les observer par microscopie électronique. Nous avons augmenté le contraste en associant des complexes de cuivre à la cellulose, ces complexes sont réduits en cuivre métallique avec différents réducteurs. Nous avons aussi utilisé une autre technique qui consiste à oxyder les alcools primaires en surface de la cellulose en acide carboxylique. Ensuite, avec une bonne agitation on peut défaire les fibres en nanofibres dû aux forces de répulsion entre les carboxylates et on peut observer les nanofibres par microscopie électronique à transmission en augmentant le contraste entre les nanofibres à l'aide d'acétate d'uranyle.

Ensuite, à l'aide de la suite de logiciel de modélisation moléculaire *Material Studio* (Accelrys), nous pouvons simuler et modéliser l'échange d'humidité dans le matériau. La suite de *Material Studio* permet de faire de la modélisation de type mésoscale, c'est-à-dire entre l'échelle de la mécanique moléculaire et les modèles de continuum. Nous avons développé la méthode pour pouvoir l'appliquer à nos modèles et les résultats obtenus sont très prometteurs pour permettre une application au développement futur d'études portant sur les nanomatériaux.

Mots-clés : DPD, modélisation moléculaire mésoscale, diffusion, caractérisation, cellulose amorphe, cellulose cristalline

CHAPITRE 1 - Introduction et théorie

1.1 La cellulose

1.1.1 Le bois et la fibre

La cellulose provenant du bois est la principale composante du papier. Le tronc de l'arbre est constitué de six composantes qui sont : la moelle, le duramen, l'aubier, le cambium, le liber et l'écorce [1]. La Figure 1.1 montre les différentes parties du bois.

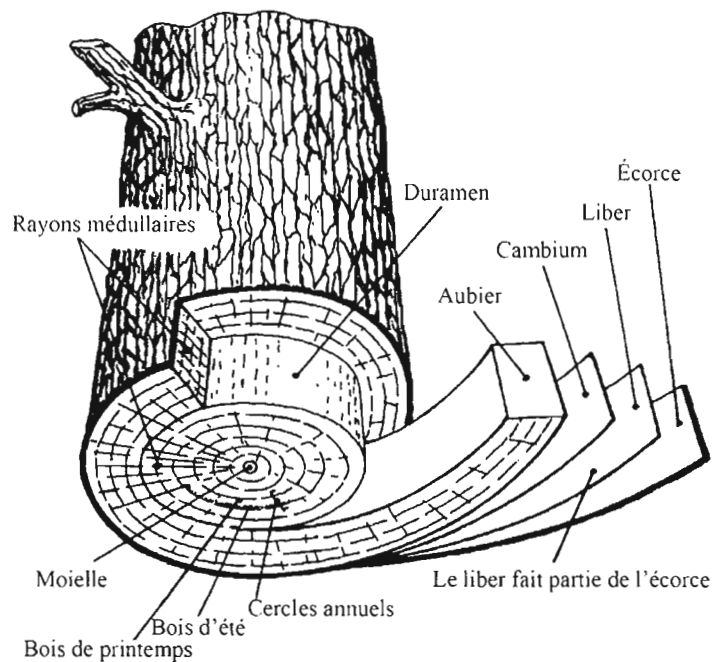


Figure 1.1 Composantes du bois

La moelle est le tissu peu résistant situé au centre des jeunes tiges et des jeunes racines et autour duquel se sont formées les couches successives du bois. Le duramen, aussi appelé le bois du cœur ou le bois parfait, est le bois entourant la moelle et qui résulte du changement opéré dans l'aubier. Ces tissus sont inactifs, mais protégés par l'aubier. L'aubier ou bois de

sève, est la partie jeune de l'arbre situé à la périphérie, sous l'écorce, il est constitué des dernières couches annuelles de bois vivantes. Le cambium est la zone génératrice du bois située entre l'aubier et le liber. Le liber est un tissu végétal assurant par ses tubes criblés la conduction de la sève élaborée et se trouve dans la partie profonde de l'écorce du tronc et des branches. Enfin, l'écorce est la partie superficielle et protectrice du tronc, des branches, des rameaux et des racines.

La fibre de bois provient essentiellement des parties du bois de cœur et de l'aubier qui correspondent au plus grand volume de l'arbre. Les fibres de bois sont des cellules végétales mortes, au début de leur croissance les cellules contiennent une substance vivante, le cytoplasme, qui meurt et disparaît lorsque l'enveloppe de la cellule est bien formée, laissant un espace vide que l'on nomme le lumen. C'est ce tube creux, appelé fibre de bois, est utilisée dans la fabrication du papier.

Le bois est donc constitué de fibres de forme allongée qui sont serrées les unes contre les autres. Elles peuvent être liées ensemble et elles sont orientées parallèlement au tronc de l'arbre. Elles sont aussi poreuses pouvant laisser passer les gaz et les liquides tel que l'eau.

Le lumen est entouré de quatre couches d'épaisseurs différentes soit : la paroi primaire, la paroi secondaire externe, la paroi secondaire moyenne et la paroi secondaire interne [2]. Il y a la lamelle mitoyenne qui unit les fibres entre elles. La Figure 1.2 montre les différentes parties de la fibre de bois de manière simplifiée.

Les parois sont constituées de filaments réunis en fibrille. La paroi secondaire moyenne est celle où l'on retrouve le plus de ces fibrilles, mais on les retrouve aussi dans les autres parois. Dans la paroi secondaire externe et interne, elles sont inclinées par rapport à l'axe des fibres et dans la paroi primaire elles sont peu nombreuses et croisées. Ces filaments sont très minces, 50 à 70 fois plus longs que larges, et il faut environ dix mille filaments côte à côte pour former un fil de la taille d'un cheveu. Les filaments sont formés de plusieurs chaînes de cellulose. La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre et il est constitué de monomère que l'on appelle cellobiose. Le cellobiose est constitué de deux unités glucose liées par un lien 1,4 β -glycosidique, c'est-à-dire que les unités sont liées par une liaison hémiacétal entre le carbone C_1 et le carbone C_4 des deux unités glucose. La cellulose est donc un poly-

mère relativement linéaire de par la liaison 1,4 β -glycosidique. La Figure 1.3 montre le polymère de cellulose et la conformation de la chaîne.

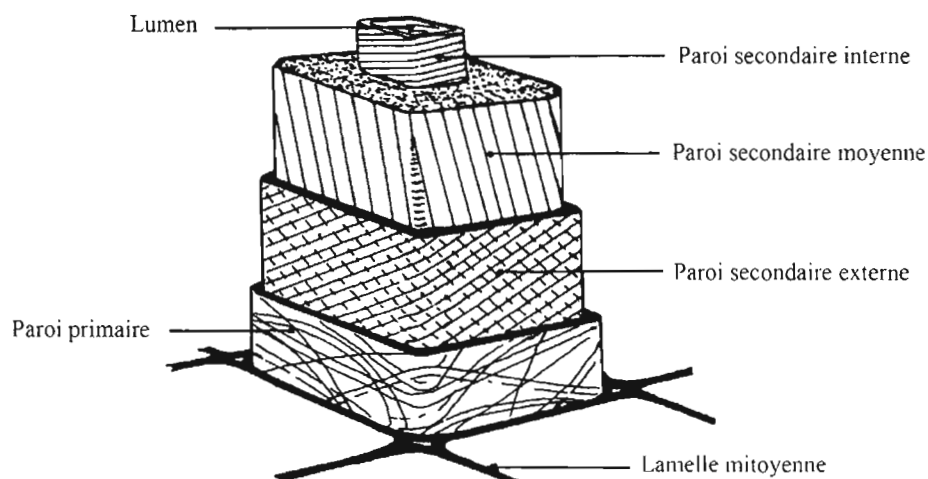


Figure 1.2 Composantes d'une fibre de bois

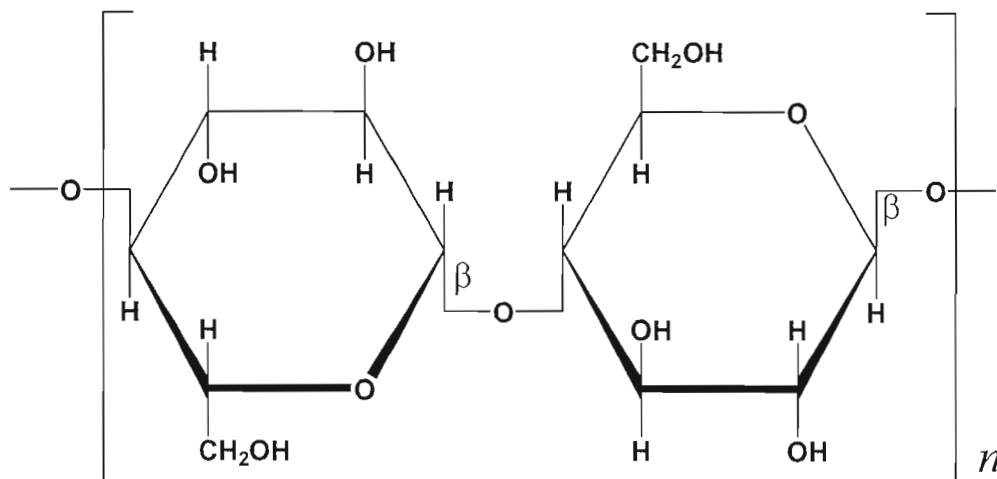


Figure 1.3 Unité de base de la cellulose, le cellobiose

On retrouve d'autres composés chimiques que la cellulose dans le bois soit principalement les hémicelluloses et la lignine [3]. La cellulose reste le principal constituant chimique du bois. Elle représente environ 40 à 60 % du bois utilisé par les papetiers, le pourcentage variant selon les essences forestières utilisées dans la confection du papier. Les hémicelluloses sont des polysaccharides de natures différentes de la cellulose, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de plusieurs sortes de glucides tels que le mannose, le galactose, la xylose, etc. Ce sont

des polymères de poids moléculaire plus faible que la cellulose et leur principale utilité est de fixer les filaments de cellulose entre eux. Pour sa part, la lignine est très complexe et riche en carbone. On la trouve surtout dans la lamelle mitoyenne et elle sert à fixer les fibres entre elles. La lignine donne de la rigidité aux parois cellulaires et, à cause de sa nature hydrophobe, elle les rend imperméables. C'est donc elle qui confère une rigidité aux arbres. Comme polymère, elle est dite thermoplastique, car elle ramollit à la chaleur, et elle est soluble dans des solutions alcalines ou de bisulfites.

On trouve aussi d'autres composés dans le bois tels que les térébenthines, des substances grasses, des colorants et des métaux. Les proportions de chaque composé varient en fonction de l'essence de bois, de l'âge, des conditions climatiques et du site de croissance. Le Tableau 1.1 montre la composition approximative des bois mou et dur.

Tableau 1.1 Composition approximative du bois dur et du bois mou

	Bois dur	Bois mou
Cellulose	45 %	42 %
Hémicellulose	32 %	25 %
Lignine	20 %	28 %
Autres	3 %	5 %

1.1.2 Les polysaccharides

Les polysaccharides sont les composés organiques les plus abondants sur terre, ils constituent les trois quarts du poids sec des plantes. Les deux polysaccharides les plus importants sont la cellulose et l'amidon. Lorsque l'on hydrolyse ces deux produits par des procédés acides ou enzymatiques, on obtient des oligosaccharides de poids moléculaires plus faible et finalement un monosaccharide soit le glucose. Le cellobiose et le maltose sont les unités répétitives de la cellulose et de l'amidon et ils sont tous les deux liés par les carbones C_1 et C_4 . La différence vient dû fait que le cellobiose est lié par un lien β -acétal et le maltose par un lien α -acétal, comme le montre la Figure 1.4.

Les hydrogènes situés sur l'oxygène du carbone 1 (à droite complètement) et l'oxygène du carbone 4 (à gauche complètement) de la Figure 1.4 sont omis pour représenter la continuité des polymères. Les unités glucoses adoptent la forme chaise pour le cycle du type cyclohexane et le lien β ou α acétal entre les glucoses va conférer une structure différente à la chaîne.

En effet, la liaison β -acétal va donner une forme linéaire à la cellulose et la liaison α -acétal va donner une forme d'hélice à l'amidon. On retrouve aussi l'amidon ramifié sur le carbone C_6 que l'on nomme amylopectine [4].

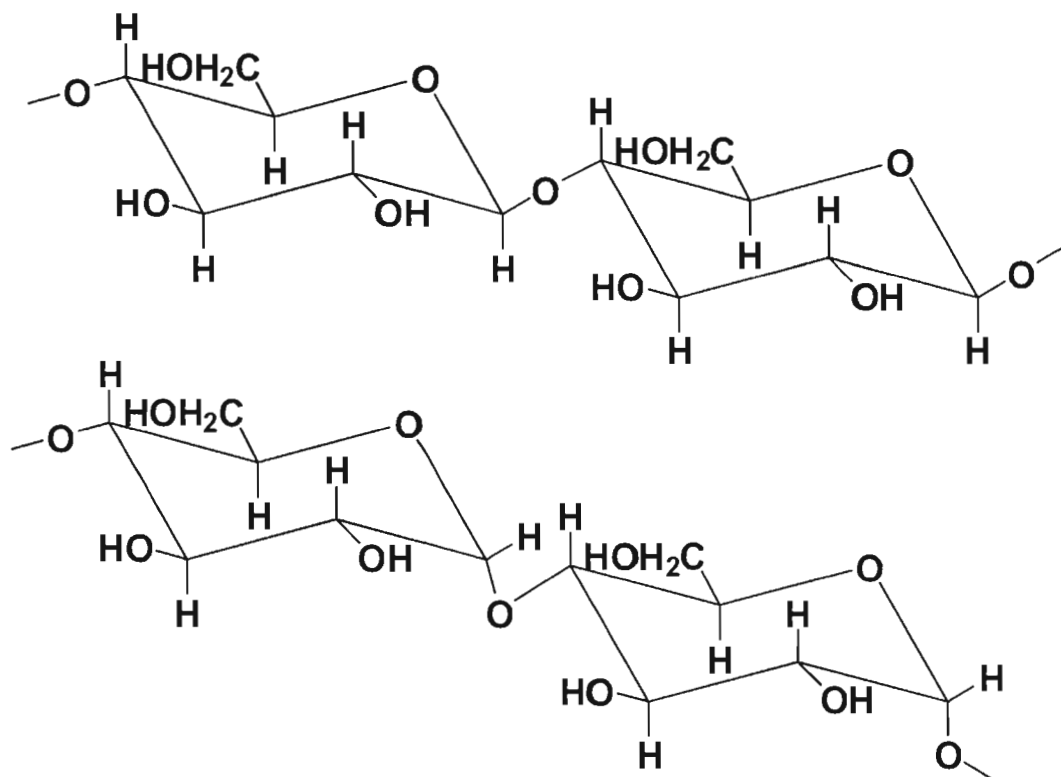


Figure 1.4 La forme chaise pour le cellobiose (en haut) l'unité répétitive de la cellulose et le maltose (en bas) l'unité répétitive de l'amylose

1.1.3 La lignine

La lignine est un constituant important du bois, elle représente environ 15 à 35 % des tissus végétaux [5]. La majeure partie de la lignine se trouve dans la lamelle mitoyenne, mais on la retrouve aussi dans la paroi secondaire. Il est difficile de donner une définition exacte de la lignine, car le terme sert à distinguer un mélange de plusieurs composés chimiques. En effet, la nature de la lignine change selon l'emplacement dans la fibre, la nature du bois, la croissance du bois, la morphologie de l'arbre, etc. De plus, la lignine est très sensible aux divers

agents chimiques et sa structure change selon les moyens d'extraction. Il est donc difficile d'isoler et d'observer la lignine.

La lignine est un polymère qui est caractérisé par des arrangements macromoléculaires tridimensionnels d'unité monomérique du type phénylpropane comme illustré sur la Figure 1.5.

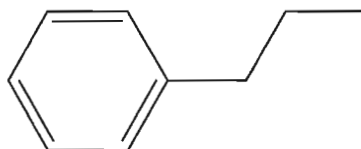
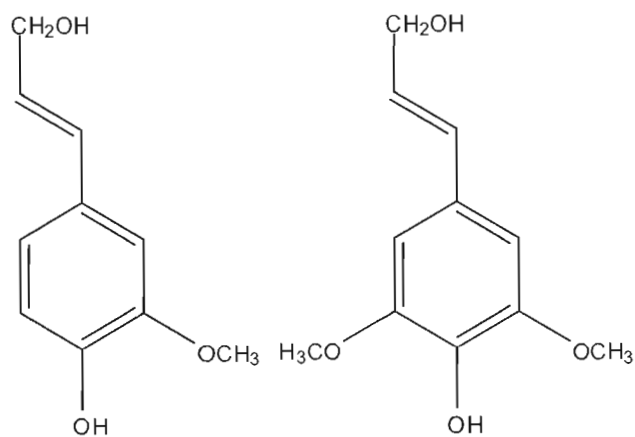


Figure 1.5 Unité phénylpropane

La lignine est considérée comme étant un polymère formé à partir de la déshydrogénation enzymatique des phénylpropanes suivie d'une réaction de couplage radicalaire.

La lignine du bois mou est composée surtout d'unités de type guaiacyle qui proviennent principalement de l'alcool *trans*-coniférylique. Tandis que, la lignine du bois dur est composée à la fois d'unités guaiacyles et d'unités syringyles, dérivées respectivement des l'alcool *trans*-coniférylique et *trans*-sinapylique. La Figure 1.6 montre les unités de base.



Alcool *trans*-coniférylique

Alcool *trans*-sinapylique

Figure 1.6 Unités précurseurs de la lignine

La Figure 1.7 montre la complexité de la structure de la lignine.

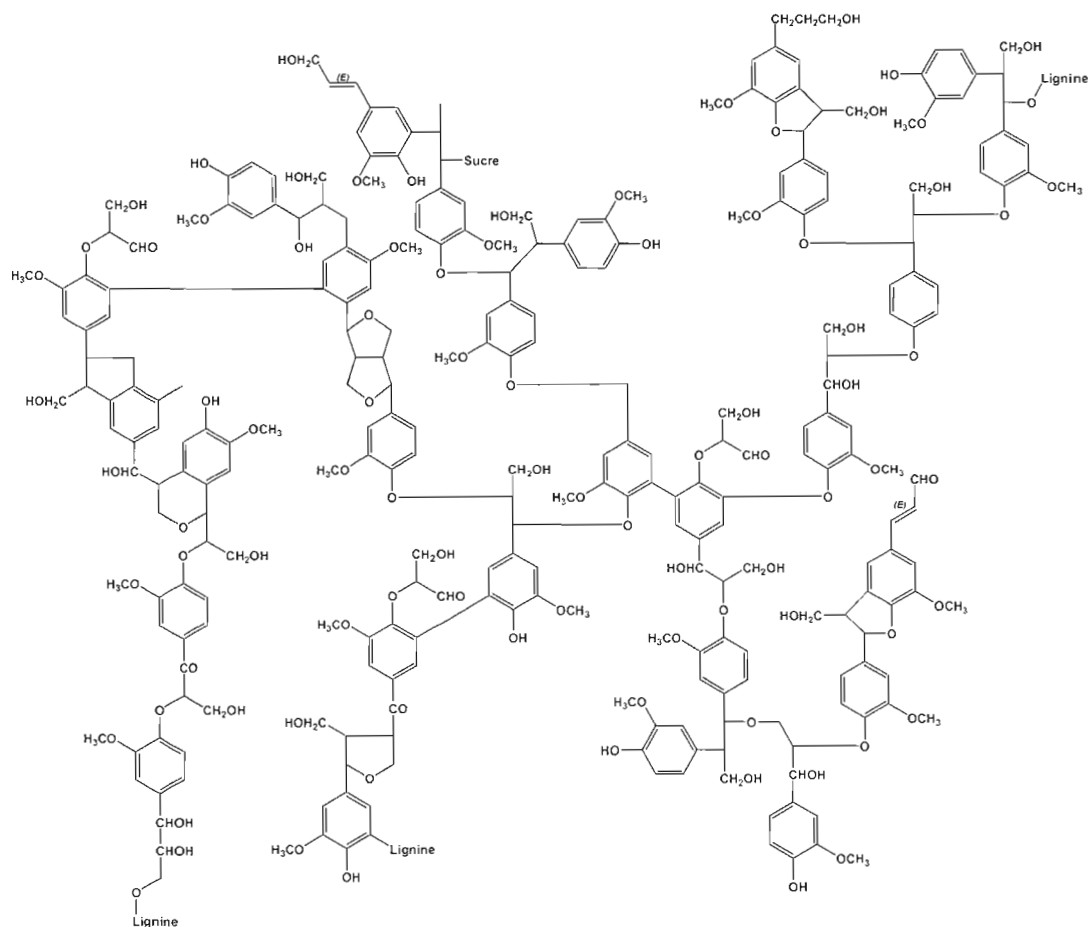


Figure 1.7 Structure modèle d'une lignine de bois mou [5]

1.1.4 Mise en pâte

Le procédé Kraft est le procédé de mise en pâte le plus largement utilisé dans le monde pour produire une pâte chimique en milieu alcalin à partir de bois résineux ou de bois de feuillus [6]. L'agent de cuisson est une solution de soude (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). La température de cuisson est en général comprise entre 170°C et 175°C et le temps de cuisson entre deux et trois heures selon l'essence du bois.

Le sulfure de sodium est un agent réducteur qui, dans les liqueurs de cuisson Kraft, existe sous forme d'ion HS⁻ qui protège la cellulose de la dégradation due à l'oxydation et au pH alcalin, tout en augmentant la délignification et ainsi le rendement de production de pâte par rapport à celui à la soude seule. De plus, l'ion HS⁻ réagit avec la lignine pour donner des thio-

lignines. Cet effet, combiné à l'effet de la soude, permet d'éliminer davantage la lignine de la pâte.

En plus d'éliminer la lignine du bois, le procédé Kraft élimine une bonne partie des hémicelluloses de la pâte à cause de sa forte alcalinité qui cause une forte hydrolyse alcaline. Le rendement de la réaction d'élimination de la lignine est faible, car on n'élimine pas seulement la lignine, mais aussi un peu de cellulose et d'hémicellulose. Le Tableau 1.2 montre un rendement de la cuisson Kraft sur des essences de pin et de bouleau.

Tableau 1.2 Rendement de la mise en pâte de pin et de bouleau avec le procédé Kraft

Composant	% Pin		% Bouleau	
	Bois	Pâte	Bois	Pâte
Rendement	100	47	100	53
Lignine	27	3	20	2
Cellulose	39	35	40	34
Glucomannane	17	4	3	1
Xylane	8	5	30	16
Poix	4	0,5	3	0,5
Autres	5	-	4	-

La majorité des polysaccharides qui vont passer en solution, tels que les hémicelluloses, vont aussi se dégrader lors du procédé pour former un mélange complexe d'hydroxyacides non volatils, d'acide formique et d'acide acétique.

La réaction de délignification globale dans la mise en pâte Kraft est divisée en trois étapes : la phase initiale, la phase principale et la phase résiduelle. La phase initiale de délignification se produit lors de l'élévation de la température à 150°C. Dans cette phase 18 à 24 % de la lignine sera enlevée pour les bois mous et de 25 à 30 % pour les bois durs. La phase principale se produit à une température supérieure à 150°C et on élimine 70 % supplémentaire de la lignine. Dans cette phase, les unités β -aryléthers non phénoliques sont coupées. Enfin, la phase résiduelle commence autour de 90 % de délignification. Cette phase est caractérisée par une délignification lente couplée à des réactions secondaires de dégradation rapide des glucides.

La dégradation de la cellulose se produit à une température élevée, soit au-dessus de 160°C. Les chaînes de cellulose subissent une dégradation par hydrolyse alcaline et par réaction de

«peeling». Les coupures des chaînes de cellulose sont aléatoires ce qui a pour effet de diminuer le degré de polymérisation de la cellulose.

1.2 Caractérisation de la cellulose par MET

1.2.1 *Fonctionnement du MET*

Les parties du microscope électronique à transmission (MET) sont les mêmes que celles d'un microscope optique à lumière transmise [7]. Il comprend une source « lumineuse », une ou plusieurs «lentilles électroniques» (condensateur sur la figure), un porte-objet, un objectif et une lentille de projection. La Figure 1.8 montre un schéma des différentes parties du microscope électronique à transmission.

La différence entre les deux sortes de microscopie vient principalement de la source « lumineuse » utilisée. Dans un MET, la source est un faisceau d'électrons émis par une cathode de tungstène, les électrons sont accélérés par un potentiel électrique de l'ordre de 100 kV. Les lentilles sont des lentilles électromagnétiques qui agissent sur le faisceau d'électrons tout comme des lentilles optiques agissent sur un faisceau lumineux en focalisant les photons sur l'objet. La lentille de l'objectif et la lentille du projecteur focalisent les électrons venus de l'objet sur un écran fluorescent d'observation ou enregistrés sur une plaque photographique [8]. On peut, à l'aide d'une caméra numérique, numériser l'image de l'objet et l'observer sur l'ordinateur. Pour que les électrons ne soient pas diffusés par les molécules de gaz et ne perdent rapidement leur énergie, l'ensemble doit être mis sous un vide de l'ordre de $1,3 \times 10^{-4}$ Pa. Le pouvoir de résolution du MET peut être aussi faible que 0,2 nm, ce qui correspond à un grossissement de 200 000×.

Pour être observables, les échantillons doivent être transparents au faisceau d'électrons, donc très minces soit d'environ un dixième de micromètre. On peut observer un produit en suspension en déposant une micro gouttes du produit sur une grille de cuivre recouverte d'un film de Formvar (*polyvinyl formal*, un copolymère d'alcool vinylique, d'acétate vinylique et de formal vinylique) et de carbone. Dans tous les cas, la préparation des échantillons reste très délicate.

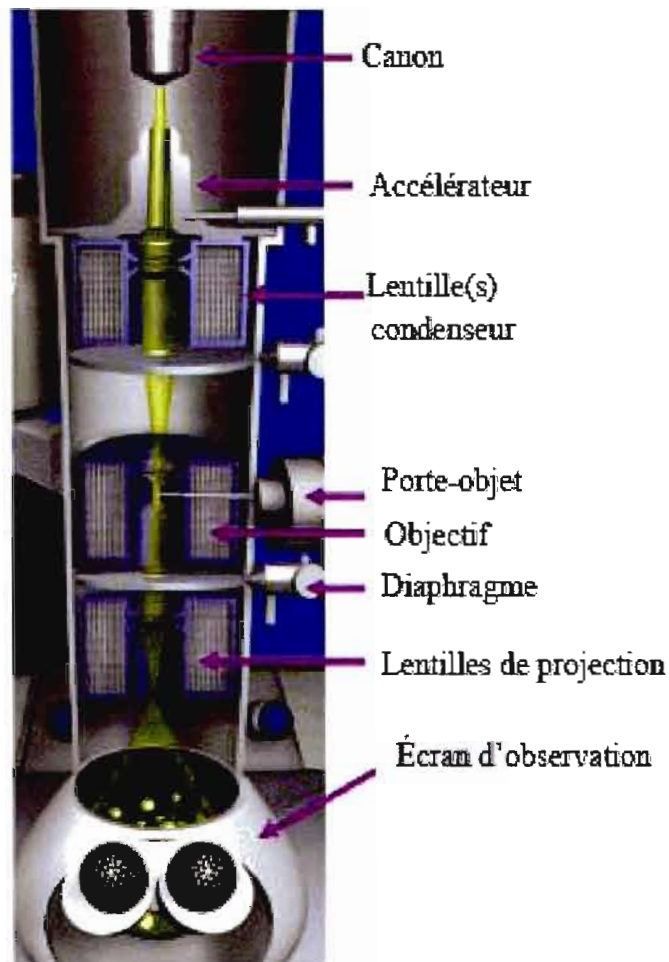


Figure 1.8 Schéma d'un microscope électronique à transmission

1.2.2 Méthodes utilisées pour augmenter le contraste

Lorsqu'on observe des images acquises avec un microscope photonique, l'interprétation de l'image reçue ne soulève pas à première vue de difficultés particulières [9]. En effet, il s'agit d'une représentation agrandie de l'échantillon qui utilise le même système de perception que la vision normale, à savoir une image souvent colorée avec des parties sombres et lumineuses. Ainsi, les différentes zones de l'échantillon absorbent ou réfléchissent différemment les rayons lumineux. L'observateur peut tirer des informations plus ou moins significatives de ce qu'il voit.

En microscopie électronique, il n'est pas aussi évident de comprendre la formation des images obtenues et de déduire des informations utiles sur l'échantillon observé, car nous manquons de repères lorsque l'on observe la matière dans sa constitution la plus intime.

La notion de contraste est tout à fait essentielle. Elle est directement incluse dans le fait qu'une image est une représentation bidimensionnelle d'une certaine propriété de l'échantillon. Par conséquent, le nombre d'électrons recueillis en un point du détecteur $I(x, y)$ est différent de celui recueilli en un point voisin $I(x + \Delta x, y + \Delta y)$. Le contraste est défini comme la variation entre ces deux mesures réalisées en des points de l'échantillon séparés de $\Delta x/M$ et de $\Delta y/M$, où M est le grandissement du microscope.

$$\text{Eq. 1.1} \quad C = \frac{I(x + \Delta x, y + \Delta y) - \overline{I(x, y)}}{\overline{I(x, y)}}$$

où $\overline{I(x, y)}$ est la valeur moyenne de l'intensité dans la zone considérée.

En microscopie électronique à transmission, l'échantillon est une lame mince d'épaisseur t suffisamment faible pour que le nombre d'interactions soit limité et le ralentissement des électrons primaires négligeable. L'effet essentiel imposé par l'interaction électron matière est de produire à la sortie de l'échantillon un faisceau d'électrons se déplaçant dans différentes directions à l'intérieur d'un cône de diffusion comme schématisé sur la Figure 1.9.

Supposons que, pour deux points A et B de l'échantillon qui nous intéressent, on recueille l'ensemble des électrons diffusés. Il n'y aurait pas de coloration sur l'image, pas de contraste, car tout le faisceau d'électrons traverse l'échantillon de façon uniforme et les composantes se distinguent très mal. La première méthode à utiliser pour induire un contraste consiste à introduire dans la colonne après la face de sortie de l'échantillon une ouverture circulaire (diaphragme de contraste) permettant de sélectionner une fraction seulement des électrons transmis. À l'aide de ce diaphragme, il est possible de discriminer deux points sur l'échantillon dont le pouvoir de diffusion est différent. C'est le principe du contraste d'absorption qui est à la base de la visualisation des structures dans tout spécimen amorphe. Par exemple, les échantillons de matière biologique qui sont essentiellement composés d'atomes légers comme le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène dans leurs structures cellulaires sont rendus

visibles par un marquage sélectif de certaines composantes avec des atomes lourds comme osmium, l'or et le tungstène. Le contraste dit d'absorption ne correspond pas à une absorption réelle des électrons par l'échantillon. Pour les épaisseurs habituellement observées, tous les électrons sont transmis. Il s'agit donc d'une absorption virtuelle, car certains des électrons transmis n'atteignent pas le détecteur puisqu'ils sont déviés (diffractés) par les métaux lourds, ils ne sont donc pas focalisés par les lentilles des objectifs électromagnétiques.

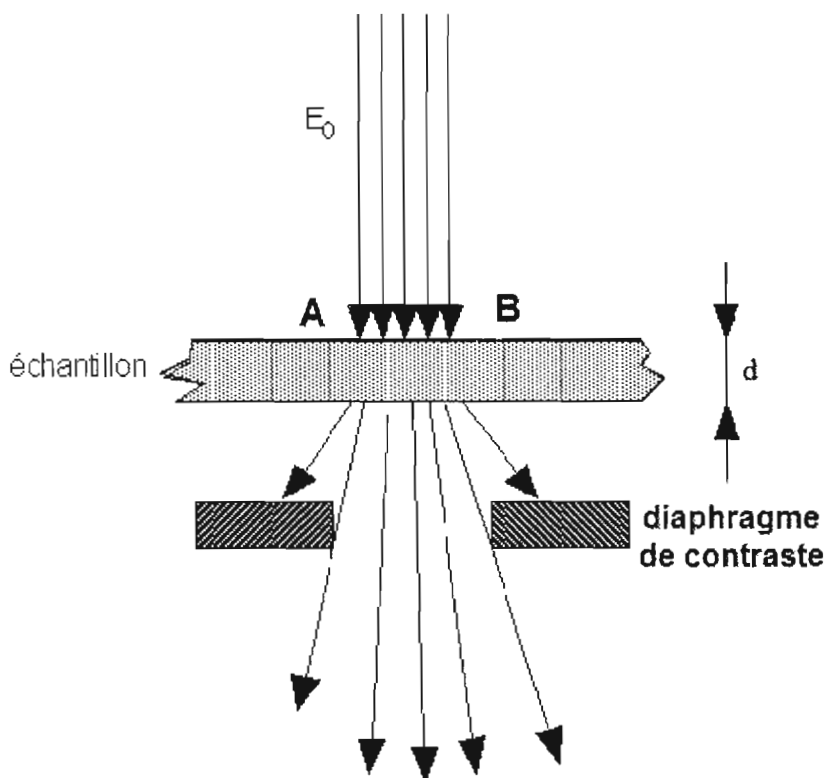


Figure 1.9 Cône de diffusion des électrons dans un microscope électronique à transmission

1.3 ICP optique

La torche à plasma, couramment appelé ICP du terme anglais *inductively clouped plasma*, est une méthode d'analyse chimique qui permet de doser des éléments chimiques [10]. La méthode consiste à ioniser la solution en l'injectant dans un plasma d'argon, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont ionisés dans un plasma qui peut atteindre généralement

la température de 6000 K. L'échantillon pénètre dans le plasma sous forme liquide et il doit subir les changements d'état soit la vaporisation et l'ionisation. L'introduction se fait au centre du plasma et parallèlement au flux d'argon. L'échantillon est introduit dans le plasma sous une forme finement divisée par le nébuliseur pour faciliter l'ionisation des atomes. Les solutions sont généralement préparées dans l'acide afin de permettre la dissolution complète de la matière à l'étude.

Après l'ionisation de la matière dans le plasma, l'émission des ions est focalisée vers un réseau polychromatique à l'aide de lentilles puis détectés par un spectromètre d'émission optique. En effet, lorsque les électrons, des atomes excités, reviennent à leur énergie fondamentale, ils émettent des photons dont l'énergie est caractéristique des éléments (atomes). La lumière émise par le plasma est analysée par un réseau polychromatique. La lumière émise est détectée et mesurée et son intensité est comparée à celle d'un élément connu pour une concentration connue analysée dans les mêmes conditions.

1.4 Méthodes de modélisation moléculaire

1.4.1 *Ab initio*

La méthode *ab initio* est la technique qui utilise des principes théoriques de la mécanique quantique. La technique la plus commune de la méthode de calcul *ab initio* est le calcul Hartree-Fock (*HF*) [11]. La première approximation de cette technique porte sur l'approximation du champ central. C'est-à-dire que la répulsion coulombique des électrons est intégrée dans le terme de répulsion. Cette méthode donne un effet moyen de la répulsion, mais pas les interactions explicites. L'énergie calculée est toujours égale ou plus grande de celle de l'énergie exacte. L'unité de l'énergie calculée est le Hartree (Ha). Un des avantages de cette méthode est qu'elle brise l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons en plusieurs équations simples à un électron. Chacune d'entre elle est résolue et donne une seule fonction d'onde d'électron que l'on appelle orbitale.

La seconde approximation du calcul *HF*, dépend du fait que la fonction d'onde est décrite par des fonctions mathématiques qui ne sont connues que pour quelques systèmes à un électron.

Les fonctions les plus utilisées sont les combinaisons linéaires d'orbitales de type gaussiennes (*GTO*) que l'on nomme primitives. Les fonctions gaussiennes doivent être multipliées par des fonctions angulaires (facteur de correction) pour obtenir la symétrie des orbitales *s*, *p* et *d*. Ainsi, la somme des fonctions sur différents atomes nous donne les orbitales moléculaires.

Comme le calcul *HF* ne tient compte que de l'effet moyen de répulsion des électrons et non des interactions explicites, on doit apporter des corrections pour obtenir une bonne corrélation avec la réalité. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour corriger ces variations avec la réalité, telles que la théorie de perturbation de Møller-Plesset et la configuration de l'interaction (*CI*).

L'inconvénient majeur de la méthode *ab initio* est un temps de calcul très long. En effet, le temps de calcul est égal à N^4 , où N est le nombre de fonctions de base, comme on a une fonction par électron, alors le temps de calcul peut devenir très long.

1.4.2 Semi-empirique

Les méthodes semi-empiriques sont similaires à la méthode Hartree-Fock, c'est-à-dire qu'elle utilise un opérateur Hamiltonien et une fonction d'onde tout comme la méthode *HF* [12]. Cependant, certaines pièces d'informations sont omises ou approximées. Par exemple, les électrons de cœurs de l'atome (sous-valenciels) sont omis, on utilise un jeu de base («*basis set*») minimal et certains termes d'interaction d'électrons (intégrales à 2 électrons) sont omis. Pour pallier à ces erreurs, la méthode utilise une « paramétrisation » qui corrige les approximations ou les omissions. Les paramètres sont obtenus en corrélant le résultat du calcul avec des valeurs expérimentales ou avec des calculs *ab initio*. Ainsi, les paramètres permettent de remplacer les intégrales omises ou les électrons sous-valenciels omis.

L'avantage de la méthode semi-empirique est d'être plus rapide que la méthode *HF*, soit N^3 au lieu de N^4 . Par contre, certains résultats peuvent être erratiques et moins de propriétés peuvent être prédites avec fiabilité, surtout avec des nouvelles molécules.

La méthode semi-empirique a été paramétrisée pour reproduire certains résultats pratiques tels que la structure moléculaire et la chaleur de formation. Elle est utilisée aussi pour prédi-

re : les moments dipolaires, les chaleurs de réaction, les potentiels d'ionisation, les spectres électroniques et les déplacements chimiques en RMN.

Le calcul semi-empirique est excellent pour décrire les molécules organiques. Certaines méthodes de calcul semi-empirique ont été développées pour des composés inorganiques. Il existe une panoplie de méthode semi-empirique par exemple : Hückel, Hückel étendu, *PPP*, *CNDO*, *MINDO*, *MNDO*, *ZINDO*, *SINDO*, *AMI*, *PM3*, *TNDO* et *SAMI*. La méthode la plus utilisée pour les composés organiques est la méthode *PM3*, elle est fiable, rapide et reproductible.

1.4.3 La théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) est devenue très populaire dans les dernières années pour la simple et bonne raison que les calculs sont plus faciles à effectuer que pour les autres méthodes [13]. Une première application pratique de cette théorie fut développée par Kohn et Sham qui ont formulé une méthode similaire à la structure de la méthode *HF* [14]. La prémisses de la *DFT* est basée sur l'hypothèse que l'énergie d'une molécule peut-être déterminée à partir de la densité électronique plutôt que par la fonction d'onde.

Dans cette formulation, la densité d'un électron est exprimée comme une combinaison d'une fonction de base qui a la même forme mathématique que pour les orbitales d'*HF*. Un déterminant est déduit des ces fonctions, on parle alors d'orbitales de Kohn-Sham. La densité électronique de ces orbitales est utilisée pour calculer l'énergie à l'aide d'une fonctionnelle, c'est-à-dire une fonction de fonction. Les énergies calculées des orbitales par la *DFT* n'égalent pas les valeurs spectroscopiques photoélectriques expérimentales, tandis que la méthode *HF* donne des résultats qui sont plus proche des valeurs observées.

Le temps de calcul de N^3 est plus court que la méthode *HF* et la méthode demeure plus rapide même si on ajoute des facteurs de corrélation pour corriger l'écart.

1.4.4 Mécanique moléculaire

La méthode *ab initio* est limitée à une taille de molécule d'une dizaine atomes, car le temps de calcul de la modélisation devient rapidement très long. La méthode semi-empirique, pour

sa part, permet d'augmenter la taille des molécules à des centaines d'atomes, mais elle ne permet pas, dans un délai raisonnable, de calculer des modèles de molécules biologiques telles que des protéines. Si l'on désire modéliser une grosse molécule de taille supérieure à celles accessibles par la méthode semi-empirique alors il est possible d'éviter la mécanique quantique en utilisant la méthode de mécanique moléculaire (*MM*) [15].

L'expression de l'énergie d'un composé est exprimée par des équations algébriques simples dans la méthode de *MM*. La *MM* n'utilise pas de fonction d'onde d'électron ni de densité électronique. Les constantes des équations sont obtenues à partir de données expérimentales spectroscopiques et à partir de calculs *ab initio*. Un jeu d'équation est associé à leurs constantes que l'on nomme champ de force. La performance de cette technique dépend : de la fonction des expressions énergétiques, des données utilisées pour la paramétrisation des constantes, de la technique utilisée pour l'optimisation des constantes à partir des données et de l'habileté de l'utilisateur à appliquer la technique d'une façon constante envers ses forces et faiblesses.

Pour obtenir une bonne transférabilité des paramètres d'une molécule à l'autre, les champs de force utilisent des atomes types tels que Csp^3 , Csp^2 , Csp , O d'un carboxylate, O d'un carbonyle, N d'une amine, N d'une énamine, etc. L'expression de l'énergie consiste en une somme d'équations classiques simples comme les systèmes newtoniens. Ces équations permettent de décrire plusieurs aspects de la molécule comme l'étirement et la torsion des liens, les interactions électrostatiques, les forces de Van der Waals et la liaison hydrogène. Par contre, aucun processus électronique ne peut être modélisé, car les électrons individuels ne sont pas pris en compte.

Il existe une panoplie de méthodes *MM* qui ont toutes des champs d'expertise qui leurs sont propres. Par exemple, les méthodes *AMBER* et *CHARMM* ont été développées pour des biomolécules comme les protéines et les acides nucléiques. Il y a aussi les méthodes *MM1*, *MM2*, *MM3*, *MM4* et *MMFF* qui sont utiles surtout pour les molécules organiques. La méthode *UFF*, quant à elle, permet de modéliser tous les éléments du tableau périodique.

1.4.5 *Méthode mésoscale*

Les techniques de modélisation présentées jusqu'à maintenant permettent d'obtenir des modèles moléculaires et des interactions entre les molécules. Les simulations effectuées en ingénierie traitent généralement d'un matériau où il y a un continuum et les propriétés physiques sont constantes dans celui-ci. Certaines structures hétérogènes, par exemple, les suspensions, les colloïdes et les mélanges de polymères ne sont pas bien définis avec aucune de ces deux techniques. C'est important pour la modélisation des cosmétiques, du papier, des composites, des aliments, des détergents, etc. Certaines propriétés des matériaux dépendent d'unités qui sont trop grandes pour être modélisées à partir des simulations moléculaires et de plus, elles ne sont pas homogènes à l'échelle microscopique. Enfin, la dynamique des matériaux s'effectue dans des échelles de temps trop longs pour être modélisée avec une méthode de dynamique moléculaire. Les simulations mésoscales sont toutes désignées pour modéliser les propriétés physiques des matériaux, car elles peuvent s'étendre à des longueurs de quelques centaines de nanomètres [16].

La méthode mésoscale permet de modéliser des collections d'unités que l'on nomme des perles. Chaque perle représente une sous-structure, des molécules, des monomères, des micelles, un domaine microcristallin, une particule solide ou une région d'un fluide arbitraire. Les perles peuvent être liées ensemble par un potentiel harmonique permettant de modéliser un polymère. L'optimisation de la simulation se fait via des interactions entre les perles impliquées et on peut imposer des équations de mouvements dynamiques aux perles. Ceci est très difficile à faire avec des calculs de dynamique moléculaire importants à cause de la précision requise pour corréler la faible valeur d'énergie libre entre les micro-états. Il y a des algorithmes pour déterminer les tailles appropriées des perles à partir de la dynamique moléculaire et de la simulation Monte Carlo (MC).

La méthode mésoscale est capable de prédire des détails microscopiques comme la formation de capsules, de tiges, de gouttelettes, de cellules, d'hélices, de coquilles, d'amas de tiges et d'amas de gouttelettes. Avec un peu de travail, on peut obtenir un diagramme de phase complet en introduisant à la simulation des interactions de forme, de dynamique, de cisaillement, etc.

1.4.6 Développement de la méthode DPD

Au début des années 1990, Hoogerbrugge et Koelman ont introduit une nouvelle technique de simulation pour les comportements hydrodynamiques que l'on nomme «*dissipative particle dynamics*» (DPD) [17]. Cette technique est basée sur la simulation de sphères molles qui interagissent à partir d'un simple potentiel pairé entre les perles et thermiquement équilibré par l'hydrodynamique [18]. En introduisant un potentiel harmonique entre les perles, la simulation des polymères devient possible avec cette méthode. En 1995, Español et Warren [19] ont déterminé que la force totale pour chaque particule DPD est une somme de trois termes additifs pairés soient la force conservative, qui est une faible répulsion, la force dissipative, qui est proportionnelle à la vitesse relative des perles, et la force aléatoire nécessaire pour maintenir la température du système. Pour les systèmes polymériques, ils ont introduit une interaction additionnelle pour représenter les ressorts entre les perles. Español et Warren ont effectué une analyse détaillée en utilisant le théorème de dissipation et ils ont montré que les amplitudes relatives de la force dissipative et aléatoire doivent satisfaire une certaine relation afin de s'assurer que la simulation hydrodynamique suit l'ensemble canonique. Pendant que les forces dissipatives et aléatoires jouent en concert comme un thermostat sur la simulation, c'est la force faible de répulsion conservative qui incarne l'essentiel de la chimie du système. Idéalement, il faudrait arriver à tirer de la force conservative les détails des interactions atomistiques. En 1997, Groot et Warren ont fait une importante contribution pour la méthode en établissant une relation entre la force de répulsion conservative de DPD et le paramètre d'interaction de la théorie Flory-Huggins [20,21]. Ils ont établi une théorie dans la science des polymères, en reliant le paramètre DPD au paramètre χ d'interaction de Flory-Huggins. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins peut être relié à la solubilité et à l'énergie de mélange binaire des composantes polymériques. Celles-ci peuvent être obtenues par des simulations atomistiques ou par expérimentation. Donc, leur travail permet de faire le lien entre les paramètres de répulsion conservative de DPD que l'on peut aussi obtenir à partir de description atomistique.

Voici une revue des équations applicables aux perles déduites des travaux des différents chercheurs mentionnée ci-haut. La perle suit simplement les équations de mouvement de Newton.

$$\text{Eq. 1.2} \quad \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad ; \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i$$

La masse est normalisée à 1 pour simplifier et la force \vec{f} sur la perle i contient trois composantes.

$$\text{Eq. 1.3} \quad \vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{f}_{ij}^c + \vec{f}_{ij}^D + \vec{f}_{ij}^R)$$

Dans l'Eq. 1.3 f^D et f^R sont respectivement les forces dissipatives et aléatoires (*random*) qui agissent comme thermostat et le résultat est rapidement équilibré comme l'ensemble canonique de Gibbs-Boltzmann. La force f^c permet de modéliser une répulsion entre les perles i et j . La force agit le long d'une ligne reliant les deux perles et elle est dite conservative, car la quantité de mouvement (*momentum*) est conservée. Groot et Warren assument les fonctionnelles de forme suivante pour f^c :

$$\begin{aligned} \text{Eq. 1.4} \quad \vec{f}_{ij}^c &= a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_c}\right) \hat{r}_{ij}, \quad r_{ij} < R_c \\ \vec{f}_{ij}^c &= 0, \quad r_{ij} \geq R_c \end{aligned}$$

où R_c est le rayon critique (*cutoff*) entre deux perles. Comme c'est l'unique élément de longueur du système, on utilise un rayon critique égal à 1. Cela nous permet donc de simplifier l'Eq. 1.4 :

$$\begin{aligned} \text{Eq. 1.5} \quad \vec{f}_{ij}^c &= a_{ij} (1 - r_{ij}) \hat{r}_{ij}, \quad r_{ij} < 1 \\ \vec{f}_{ij}^c &= 0, \quad r_{ij} \geq 1 \end{aligned}$$

où le terme a_{ij} est le maximum de répulsion entre les perles i et j . On détermine le vecteur r_{ij} et le vecteur unitaire \hat{r}_{ij} comme suit :

$$Eq. 1.6 \quad \begin{aligned} r_{ij} &= r_i - r_j \\ \hat{r}_{ij} &= \frac{r_{ij}}{|r_{ij}|} \end{aligned}$$

Les deux autres forces restantes, soient les forces dissipative et aléatoire, sont calculées de la façon suivante :

$$Eq. 1.7 \quad \begin{aligned} f_{ij}^D &= \gamma \omega^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij})\hat{r}_{ij} \\ f_{ij}^R &= \sigma \omega^R(r_{ij})(\hat{r}_{ij})\theta_{ij}\hat{r}_{ij} \end{aligned}$$

où ω^D et ω^R sont des fonctions de masse qui dépendent de r et qui disparaissent pour $r > r_c = 1$, $v_{ij} = v_i - v_j$ et $\theta_{ij}(t)$ est une variable de fluctuation aléatoire avec une statistique gaussienne :

$$Eq. 1.8 \quad \begin{aligned} \langle \theta_{ij}(t) \rangle &= 0 \\ \langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle &= (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t-t') \end{aligned}$$

Ces forces jouent aussi sur une ligne entre les perles et elles conservent la quantité de mouvement linéaire et angulaire (*linear and angular momentum*).

Español et Warren ont montré que l'une des deux fonctions de masse de l'on voit à l'Eq. 1.7 peut être choisi arbitrairement et ce choix fixe l'autre fonction. Il y a aussi une relation entre les amplitudes et l'énergie interne ($k_B T$).

$$Eq. 1.9 \quad \begin{aligned} \omega^D(r) &= [\omega^R(r)]^2 \\ \sigma^2 &= 2\gamma k_B T \end{aligned}$$

Avec un choix simple, on obtient :

$$Eq. 1.10 \quad \begin{aligned} \omega^D(r) &= [\omega^R(r)]^2 = (1-r)^2 \quad , \quad r < 1 \\ \omega^D(r) &= [\omega^R(r)]^2 = 0 \quad , \quad r \geq 1 \end{aligned}$$

On peut remarquer que $\omega^R(r)$ est pareil à la fonction de la force conservative de l'Eq. 1.5.

1.5 Travaux antérieurs et but du projet

Des travaux antérieurs, présentés dans le mémoire de maîtrise d'Alexandre Lemire [22], portaient sur l'utilisation des formates de métaux complexés pour obtenir des particules métalliques dispersées dans des polymères et sur la synthèse de polyamides, de polyurées et de polyuréthanes à partir des métaux complexés avec des diamines. Les matériaux composites constitués de polymère et de métaux peuvent conduire à des applications industrielles intéressantes lorsque les phases dispersées sont de taille nanométrique.

Ces résultats antérieurs nous ont conduits à focaliser nos efforts de recherche vers des nouvelles méthodes de réduction des complexes précurseurs de particules métalliques sur deux polymères naturels soit l'amidon et la cellulose.

En ce qui concerne la modélisation moléculaire appliquée au domaine des pâtes et papiers, nos travaux antérieurs ont porté sur la compréhension des mécanismes réactionnels de blanchiment des agents réducteurs à l'aide des méthodes quantiques *ab initio* et *DFT* [23,24,25,26,27,28,29], des phénomènes d'inhibition du photojaunissement de la lignine et du papier à l'aide des méthodes quantiques *ab initio* et semi-empiriques [30,31,32], ainsi que sur la carbanilation de la cellulose et la détermination des poids moléculaires à l'aide des méthodes semi-empiriques et de mécanique moléculaire [33,34,35]. Ces travaux continuent encore dans nos laboratoires.

Ces résultats antérieurs ont orienté certains travaux de recherche dans nos laboratoires vers la compréhension des structures moléculaires de tailles de plus en plus imposantes, ouvrant ainsi la porte vers l'étude des nanomatériaux. Toutefois, le passage à l'étude des nanomatériaux passe par la compréhension des nouvelles méthodes de simulation, les méthodes mésoscales. Le travail effectué pour mon mémoire de maîtrise constitue, de fait, le premier pas vers l'étude des nanomatériaux cellulosiques et dont l'aboutissement, nous l'espérons, sera l'étude des nanocelluloses cristallines (NCC).

CHAPITRE 2 - Matériel et méthode

2.1 Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés sont présentés dans le Tableau 2.1 et leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1 Produits chimiques utilisés

Produits	Formule	Abréviation	MM (g/mol)	Pureté (%)
Cellulose	$\beta\text{-(C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	162,14*	-
Amidon	$\alpha\text{-(C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	162,14*	-
Chlorure de cuivre dihydraté	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	170,48	97
Formate de cuivre tétrahydraté	$\text{Cu(CHO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	225,61	97
Éthylènediamine	$(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2$	en	60,10	99
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	-	35,05	30
Hydroxyde de potassium	KOH	-	56,11	85
Hydroxyde de sodium	NaOH	-	40,00	97
Méthanol	CH_3OH	MeOH	32,04	99
Acide formique	CHO_2H	-	46,03	-
Éthylène glycol	$(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$	-	62,07	99
Hydrazine monohydratée	$(\text{NH}_2)_2$	-	32,05	98
4-Acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$	4-Acétamido-TEMPO	213,30	98
Bromure de sodium	NaBr	-	102,89	99,9
Hypochlorite de sodium	NaOCl	-	74,44	6-14
Éthanol anhydre	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	EtOH	46,07	100

*Poids moléculaire du monomère

Tableau 2.2 Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Formule chimique	Fu. (°C)	Eb. (°C)	Densité (g/mL)	Toxicité
$\beta\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	-	-	0,5 à 25°C	-
$\alpha\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	256-258	-	-	-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 (-2H ₂ O)	-	2,54	Très toxique par inhalation, irritant pour la peau et les yeux
$\text{Cu(CHO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	130 (-H ₂ O)	-	1,81	Irritant pour les yeux et très toxique par inhalation
$(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2$	18,5	118	0,899	Corrosif
NH_4OH	-57,5	38	0,9	Irritant et brûle

Formule chimique	Fu. (°C)	Eb. (°C)	Densité (g/mL)	Toxicité
KOH	361	1320	2,04 (solide)	Corrosif
NaOH	323	1390	2,1 (solide)	Irritant et brûle
CH ₃ OH	-98	64,6	0,791	Inflammable et toxique
HCO ₂ H	8,4	10,8	1,22	Corrosif et toxique
(CH ₂) ₂ (OH) ₂	-12,9	197,3	1,113	Toxique si ingéré
(NH ₂) ₂	-	-	1,029	Irritant pour la peau et les yeux et cancérigène
C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₂	143-145	-	-	Irritant pour les yeux et très toxique par inhalation
NaBr	755	1390	3,203	Toxique par inhalation
NaOCl	-	-	-	Irritant pour la peau et les yeux, très toxique par inhalation et cancérigène
CH ₃ CH ₂ OH	-114,4	78,4	0,789	Dangereux pour les yeux et inflammable

2.2 Appareillage utilisé

Les appareils utilisés lors de la synthèse des complexes sont énumérés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Liste des appareillages utilisés durant mon projet

Appareillage	Spécificité
Microscope électronique à transmission	Philips EM 2085
ICP optique	PerkinElmer Optima 4300 DV
Four à pyrolyse	Thermolyne 79300 Tube Furnace
Tube à pyrolyse	Tube Pyrex 24/40 (5')
Bain à ultrason	Branson 1210
Logiciels	Material Studio version 4.3 de la suite d'Accelrys

2.3 Protocoles

Dans cette section, nous élaborerons les protocoles des différentes expériences que nous avons effectuées pour révéler la structure de la cellulose par microscopie électronique à transmission. Le but de toutes les expériences réalisées dans ce travail est d'augmenter le contraste entre les chaînes cellulosiques, à l'aide de métal lourd, pour observer la structure de la cellulose afin de comparer des résultats expérimentaux avec les résultats obtenus avec les modèles moléculaires.

2.3.1 Réduction du formate de cuivre par chauffage

Dans un premier temps, nous avons imprégné une feuille de papier avec une solution de formate de cuivre. Le formate de cuivre est réduit en cuivre métallique par chauffage sous atmosphère inerte. Ainsi, le cuivre devrait permettre d'augmenter le contraste entre les chaînes polymériques et améliorer l'observation par MET. Le chauffage à 200°C sous atmosphère inerte entraîne la décomposition du formate de cuivre en dioxyde de carbone et en hydrogène qui réduit le Cu^{2+} en Cu^0 .

L'imprégnation a été réalisée à deux concentrations différentes en formate de cuivre. Dans la première solution, 5,64 g (25 mmol) de formate de cuivre tétrahydraté sont dissout dans l'eau déminéralisée et la solution est transférée dans un ballon jaugé de 100 mL, on complète au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée pour obtenir une concentration de 0,25 M. Dans la seconde solution, 1,13 g (5 mmol) de formate de cuivre tétrahydraté sont dissout dans de l'eau déminéralisée et la solution est transférée dans un ballon jaugé de 50 mL. On complète au trait de jauge pour obtenir une concentration de 0,1 M. Nous mesurons la densité des solutions en pesant 5 mL de chaque solution mesurés avec une pipette volumétrique. En divisant la masse par le volume nous obtenons la densité de la solution.

Ensuite, un morceau de papier, préalablement pesé, est immergé dans la solution concentrée pendant 5 minutes et le surplus de solution est épongé avec un papier essuie-tout. Le papier mouillé est pesé pour connaître le poids de la solution absorbée. On répète les étapes précédentes pour avoir un duplicata pour chacune des solutions. Les morceaux de papier sont ensuite placés dans des bateaux de céramique et introduits dans un tube à pyrolyse. On place le tube dans le four et on fait passer un courant d'argon dans le tube pendant 5 minutes. On augmente la température du four par palier de 20°C jusqu'à 200°C et on laisse le papier pendant deux heures à cette température. Lors du chauffage au dessus de 130°C le formate de cuivre tétrahydraté est réduit en cuivre métallique. Ensuite, on retire les bateaux du four et on laisse refroidir le papier sous un courant d'argon. Finalement, les papiers sont pesés et observés par microscopie électronique.

La préparation des échantillons pour l'observation au MET demande de faire des coupes au microtome dans le sens de l'épaisseur du papier. La structure du papier est ensuite fixée à l'aide d'une résine époxy de type *Spurr*. Le bloc obtenu est coupé en coupes minces d'environ 0,05 μm avec le microtome et les coupes sont déposées sur une grille à MET. Finalement, la structure est observée.

La même expérience a été refaite avec la cellulose en poudre Aldrich. Les fibres de cellulose sèches (0,4 g) sont dispersées dans 15 mL de solution concentrée de formate de cuivre à 0,25 M. Le temps d'immersion des fibres dans la solution est de 5 minutes. La solution est filtrée et les fibres mouillées sont pesées. Les fibres sont placées dans un bateau de céramique et le bateau est placé dans le tube à pyrolyse au four. On répète les étapes précédentes pour la solution diluée à 0,1 M et cette expérience est réalisée en duplicata. On procède au chauffage sous argon comme pour le papier. Finalement, la cellulose imprégnée avec du cuivre métallique est pesée et observée par microscopie électronique.

2.3.2 Préparation de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine

L'hydroxyde de cupriéthylènediamine a été préparé pour améliorer la distribution du cuivre dans les fibres de cellulose. La cellulose absorbe l'eau ou une solution de formate de cuivre sans que les chaînes polymériques de la cellulose passent en solution. Lorsque la cellulose est mise en présence d'hydroxyde de cupriéthylènediamine, certaines fonctions alcool de la cellulose sont transformées en alcoolate et le métal complexé devient associé à la cellulose. Cette cellulose anionique associée au complexe de cupriéthylènediamine devient soluble dans l'eau. Les cations doivent être uniformément dispersés dans la cellulose lorsque les deux espèces forment une solution vraie. La précipitation des espèces ioniques de cette solution devrait conduire à une dispersion moléculaire du cuivre complexé dans la cellulose. La réduction des ions cuivre en cuivre métallique devrait permettre de métalliser les chaînes de cellulose et rendre possible leur observation par microscopie électronique à transmission.

Avant de réaliser l'association de la cellulose avec le cupriéthylènediamine, il est nécessaire de synthétiser le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine. L'hydroxyde de cuivre est préparé par addition lente d'une solution de chlorure de cuivre (8,524 g, 50 mmol dissout

dans 10 mL d'eau déminéralisée) à une solution froide d'hydroxyde de potassium dissout dans l'eau (6,73 g, de KOH à 85 %, 102 mmol). L'hydroxyde de cuivre précipite sous la forme d'un gel bleu. Le gel est filtré et lavé à l'eau déminéralisée pour enlever le chlorure de potassium. Le gel d'hydroxyde de cuivre est placé dans un bécher et 25,0 mL d'une solution d'éthylènediamine à 27,2 % (soit 6,8 mL d'éthylènediamine à 99 % dans 18,2 mL d'eau) sont ajoutés. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète du gel. Une solution mauve foncé d'hydroxyde de cupriéthylènediamine est obtenue. La solution est ensuite filtrée et transférée dans un ballon jaugé de 100 mL. On complète au trait de jauge. On obtient une solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine de 0,5 M si tout le gel est passé en solution. Le Tableau 2.4 montre le rapport molaire de la réaction pour la formation de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine à partir du chlorure de cuivre.

Tableau 2.4 Rapport molaire pour la formation de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine

$1 \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ KOH} + 2 \text{ C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \rightarrow 1 \text{ Cu(en)}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ KCl}$						
Formule brute	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KOH	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$	KCl	H_2O
Poids molaire	170,48 g/mol	56,11 g/mol	60,10 g/mol	217,76 g/mol	74,55 g/mol	18,02 g/mol
Densité (conc)	-	-	0,897 g/mL (99 %)	-	-	1,00 g/mL
Qté de départ	8,52 g	6,73 g	6,8 mL	-	-	-
# mol (départ)	50,0 mmol	102 mmol	101 mmol	-	-	-
# mol prévu	-	-	-	50,0 mmol	100 mmol	100 mmol
Qté prévues	-	-	-	10,9 g	7,46 g	1,80 mL
	Limitant	Excès	Excès			

2.3.3 Association du cupriéthylènediamine avec la cellulose

La cellulose en fibre est dispersée dans une solution d'hydroxyde de Cu(en)_2 jusqu'à dissolution complète. Typiquement, 25 mL de la solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 0,5 M (12,5 mmol) sont ajoutés à 0,81 g (5 mmol) de fibre de cellulose. Cette solution contient un rapport d'une unité glucose pour 2,5 équivalents de cuivre complexé. La dispersion est agitée plusieurs heures à 25°C afin d'obtenir une dissolution complète de la cellulose. Le Tableau 2.5 montre le rapport molaire de l'association de la cellulose avec le cupriéthylènediamine.

Tableau 2.5 Rapport molaire pour l'association de la cellulose avec le cupriéthylènediamine

1 Cu(en)₂(OH)₂ + 1 (C₆H₁₀O₅)_n → 1 Cu(en)₂(C₆H₉O₅)_n(OH) + 1 H₂O				
Formule brute	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Cu(en) ₂ (OH) ₂	Cu(en) ₂ (C ₆ H ₉ O ₅) _n (OH)	H ₂ O
Poids molaire	162,14 g/mol	217,76 g/mol	353,82 g/mol	18,02 g/mol
Densité (conc)	-	0,5 M	-	1,00 g/mL
Qté de départ	0,81 g	25,0mL	-	-
# mol (départ)	5,00 mmol	12,5 mmol	-	-
# mol prévu	-	-	5,00 mmol	5,00 mmol
Qté prévues	-	-	1,77 g	0,09 mL
	Limitant	Excès		

2.3.3.1 Réduction avec le formate

Nous avons essayé d'échanger les groupements d'hydroxyde de la cellulose associée à l'hydroxyde de cupriéthylènediamine par des groupements formate pour réduire les ions cuivre en cuivre métallique.

La solution de cupriéthylènediamine-cellulose est ajoutée goutte à goutte à une solution de méthanol contenant 5 % v/v d'acide formique. La cellulose précipite. On récupère le solide par filtration et on réduit le cuivre par chauffage sous atmosphère inerte.

L'ajout de la cellulose solubilisée dans l'hydroxyde de cupriéthylènediamine à une solution méthanolique diluée d'acide formique (5 %v/v) conduit à la précipitation de la cellulose seule. Le formate de cupriéthylènediamine obtenu par neutralisation reste en solution dans le méthanol, alors que les alcoolates de la cellulose basique réagissent avec l'acide formique pour donner de la cellulose insoluble.

Une cellulose basique solide associée à des cations cupriéthylènediamine peut être obtenue par addition de la solution aqueuse de cellulose et d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à un excès de méthanol. Les ions cuivre de cette poudre bleu peuvent être réduits en cuivre métallique par chauffage dans l'éthylène glycol, par addition d'hydrazine ou par chauffage dans un tube à pyrolyse en présence d'acide formique gazeux entraîné par un courant d'argon.

2.3.3.2 Réduction des ions cuivrique dans l'éthylène glycol

Les ions cuivre de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine peuvent être réduits en cuivre métallique par chauffage dans l'éthylène glycol [36].

Le mélange de 10 mL de la solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 0,5 M avec 10 mL d'eau déminéralisée, 25 mL d'éthylène glycol et 0.3 g d'hydroxyde de sodium (85 %) donne une solution mauve foncé à 25°C. Lorsque cette solution est chauffée, il y a distillation de l'eau vers 100°C, puis augmentation de la température de la solution jusqu'au point d'ébullition de l'éthylène glycol à 196°C. Un changement de couleur se produit lorsque la solution atteint 130°C, à cette température il y a disparition de la couleur mauve et apparition d'un précipité rouge brun. Le précipité est récupéré par centrifugation (10 minutes à 1 500 RPM). Le précipité est dispersé dans du méthanol et redéposé par centrifugation. Cette étape de lavage est répétée trois fois et les particules sont analysées par MET (Tableau 2.6).

Tableau 2.6 *Rapport molaire de la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec l'éthylène glycol basique*

$1 \text{ Cu(en)}_2(\text{OH})_2 + 1 \text{ NaOH} + 1 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 1 \text{ Cu}^0 + 2 \text{ en} + 1 \text{ HOCH}_2\text{COONa} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ Équation proposée non prouvée par XPS							
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$	NaOH	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Cu^0	en	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	H_2O
Poids molaire (g/mol)	217,76	40,00	62,07	63,55	60,10	98,03	18,02
Densité ou conc.	0,5 M	85%	1,113 g/ml	-	0,897	-	1,00 g/ml
Qté de départ	10,0 mL	0,30 g	25,0 mL	-	-	-	-
# mmol (départ)	5,00	6,38	448	-	-	-	-
# mmol prévu	-	-	-	5,00	10,0	5,00	10,0
Qté prévues	-	-	-	0,318 g	0,67 mL	0,490 g	0,18 mL
	Limitant		Excès				

La même procédure de réduction est appliquée à la solution d'amidon dans l'hydroxyde de cupriéthylènediamine. L'éthylène glycol (35 mL) et l'hydroxyde de sodium (0,3g, 85%) sont ajoutés à 35 mL de solution d'amidon (0,65 g, 5 mmol) dans 8 mL d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 0,5 M. La solution est chauffée pour favoriser la distillation de l'eau et la ré-

duction des ions cuivre. Un précipité brun est obtenu après chauffage jusqu'à 160°C. La solution est refroidie et le glycol est dilué par ajout de 50 mL de méthanol. Le solide est récupéré par centrifugation pendant 10 minutes à 1 500 RPM. Le solide est lavé trois fois en le dispersant dans du méthanol et en le redéposant par centrifugation. Le Tableau 2.7 présente le rapport molaire de l'association de l'amidon avec le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine et le Tableau 2.8 présente le rapport molaire de la réduction de la solution de cupriéthylènediamine-amidon en milieu basique avec l'éthylène glycol.

Tableau 2.7 Rapport molaire de l'association de l'amidon avec le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine

1 Cu(en)₂(OH)₂ + 1 (C₆H₁₀O₅)_n → 1 Cu(en)₂(C₆H₉O₅)_n(OH) + 1 H₂O				
Formule brute	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Cu(en) ₂ (OH) ₂	Cu(en) ₂ (C ₆ H ₉ O ₅) _n (OH)	H ₂ O
Poids molaire	162,14 g/mol	217,76 g/mol	353,82 g/mol	18,02 g/mol
Densité (conc)	-	0,5 M	-	1,00 g/mL
Qté de départ	0,65 g	8,0mL	-	-
# mol (départ)	4,00 mmol	4,00 mmol	-	-
# mol prévu	-	-	4,00 mmol	4,00 mmol
Qté prévues	-	-	1,42 g	0,07 mL
	Limitant	Excès		

Tableau 2.8 Rapport molaire pour la réduction du cupriéthylènediamine-amidon en milieu basique avec l'éthylène glycol

1 Cu(en)₂(C₆H₉O₅)_n(OH) + 1 NaOH + 1 HOCH₂CH₂OH → 1 Cu⁰(C₆H₁₀O₅)_n + 2 en + 1 HOCH₂COONa + 1 H₂O							
Formule brute	Cu(en) ₂ (C ₆ H ₉ O ₅) _n (OH)	NaOH	(HOCH ₂) ₂	Cu ⁰ (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	en	HOCH ₂ COONa	H ₂ O
Poids molaire (g/mol)	353,82	40,00	62,07	225,69	60,10	98,03	18,02
Densité ou conc.	-	85%	1,113 g/ml	-	0,897	-	1,00 g/ml
Qté de départ	8,0 mL	0,30 g	25,0 mL	-	-	-	-
# mmol (départ)	4,00	6,38	448	-	-	-	-
# mmol prévu	-	-	-	4,00	8,00	4,00	4,00
Qté prévues	-	-	-	0,903 g	0,54 mL	0,039 g	0,07 mL
	Limitant	Limitant	Excès				

Nous avons appliqué la même procédure de réduction à la solution de cellulose dans l'hydroxyde de cupriéthylènediamine de la section 2.3.3. La solution de cellulose dans l'hydroxyde de cupriéthylènediamine (10 mL) est ajoutée à l'éthylène glycol (35 mL) et

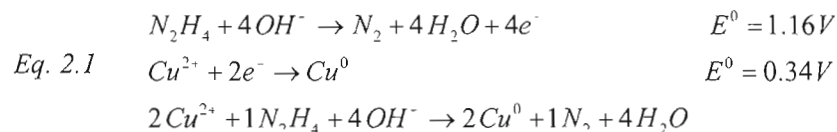
l'hydroxyde de sodium (0,3g, 85%). La solution est chauffée pour favoriser la distillation de l'eau et la réduction des ions cuivriques. Un précipité brun est obtenu après chauffage jusqu'à 160°C. La solution est refroidie et le glycol est dilué par ajout de 50 mL de méthanol. Le solide est récupéré par centrifugation pendant 10 minutes à 1500 RPM. Le solide est lavé trois fois en le dispersant dans le méthanol et en le redéposant par centrifugation. Le Tableau 2.9 présente le rapport molaire de la réduction de la solution de cupriéthylènediamine-cellulose avec l'éthylène glycol basique.

Tableau 2.9 Rapport molaire pour la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine-cellulose avec l'éthylène glycol basique

$1 \text{ Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_n(\text{OH}) + 1 \text{ NaOH} + 1 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 1 \text{ Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 2 \text{ en} + 1 \text{ HOCH}_2\text{COONa} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ $1 \text{ Cu(en)}_2(\text{OH})_2 + 1 \text{ NaOH} + 1 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 1 \text{ Cu}^0 + 2 \text{ en} + 1 \text{ HOCH}_2\text{COONa} + 2 \text{ H}_2\text{O}$									
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_n(\text{OH})$	$\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$	NaOH	$(\text{HOCH}_2)_2$	$\text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Cu^0	en	$\text{HOCH}_2\text{COONa}$	H_2O
Poids molaire (g/mol)	353,82	217,76	40,00	62,07	225,69	63,55	60,10	98,03	18,02
Densité ou conc.	-	-	85%	1,113 g/ml	-	-	0,897	-	1,00 g/ml
Qté de départ	10,0 mL		0,30 g	25,0 mL	-	-	-	-	-
# mmol (départ)	2,00	3,00	6,38	448	-	-	-	-	-
# mmol prévu	-	-	-	-	2,00	3,00	10,0	5,00	8,00
Qté prévues	-	-	-	-	0,451 g	0,191 g	0,67 mL	0,490 g	0,14 mL
	Limitant	Limitant		Excès					

2.3.3.3 Réduction avec l'hydrazine

Nous avons essayé un autre agent réducteur soit l'hydrazine pour réduire le Cu^{2+} en Cu^0 . L'hydrazine, en milieu basique, se décompose en azote et en eau pour libérer quatre électrons qui vont réduire le cuivre dans des conditions douces, c'est-à-dire à la température de la pièce.



La réduction avec l'hydrazine a été réalisée sur l'hydroxyde de cupriéthylènediamine seul, sur la solution d'amidon associé au cupriéthylènediamine et sur la solution de cellulose associée au cupriéthylènediamine.

On verse 10 mL de la solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine ($\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$ à 0,5 M) dans un ballon à deux cols. Sur un col on installe un réfrigérant avec un système desséchant au bout du réfrigérant et un septum est fixé sur l'autre col du ballon. On fait buller de l'argon dans la solution pour chasser l'oxygène qui réagirait avec l'hydrazine. On ajoute, 0,30 mL d'hydrazine à 65 % dans 10 mL d'eau désoxygénée, à la solution de cupriéthylènediamine-cellulose. On laisse réagir jusqu'à disparition de la couleur mauve, c'est-à-dire environ une quinzaine minutes. Du méthanol (80 mL) est ajouté au mélange. Finalement, on centrifuge pendant 10 minutes à 1500 RPM et on décante le liquide. On répète deux fois la centrifugation en dispersant le solide dans du méthanol pour bien laver le produit. Le solide récupéré est séché sous vide dans un dessiccateur. Le Tableau 2.10 montre le rapport molaire pour la réduction du complexe de cupriéthylènediamine avec l'hydrazine en milieu aqueux.

Tableau 2.10 Rapport molaire pour la réduction de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec l'hydrazine

$2 \text{ Cu(en)}_2(\text{OH})_2 + 1 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ Cu}^0 + 4 \text{ en} + 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ N}_2\uparrow$					
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$	N_2H_4	Cu^0	en	N_2
Poids molaire (g/mol)	217,76	32,05	63,55	60,10	28,01
Densité, g/mL (conc)	-	1,029 (65 %)	-	0,897	-
Qté de départ		0,30 mL	-	-	-
# mmol (départ)	5,00	6,26	-	-	-
# mmol prévu	-	-	5,00	10,0	5,00
Qté prévues	-	-	0,318 g	0,67 mL	-
	Limitant	Excès			

On applique le même protocole de réduction à la solution d'amidon associé au cupriéthylènediamine. La solution d'amidon (0,81 g, 5 mmol) dans 10 mL l'hydroxyde de cupriéthylènediamine à 0,5 M est versée dans un ballon à deux cols. La suite de la procédure est la même que décrite dans le paragraphe précédant. Le Tableau 2.11 montre le rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine de la solution d'amidon associé au cupriéthylènediamine en milieu aqueux.

Tableau 2.11 Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du cupriéthylènediamine associé à l'amidon

$2 \text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)(\text{OH}) + 1 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + 4 \text{en} + 4 \text{H}_2\text{O} + 1 \text{N}_2\uparrow$					
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)(\text{OH})$	N_2H_4	$\text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$	En	N_2
Poids molaire (g/mol)	343,87	32,05	225,69	60,10	28,01
Densité, g/mL (conc)	-	1,029 (65 %)	-	0,897	-
Qté de départ		0,30 mL	-	-	-
# mmol (départ)	5,00	6,26	-	-	-
# mmol prévu	-	-	5,00	10,0	5,00
Qté prévues	-	-	1,13 g	0,67 mL	-
	Limitant	Excès			

On applique le même protocole de réduction à la solution de cupriéthylènediamine-cellulose. 10 mL de la solution de cellulose associé à l'hydroxyde de cupriéthylènediamine de la section 2.3.3 sont versés dans un ballon à deux cols. La suite de la procédure est la même que celle décrite pour la réduction à l'hydrazine de la solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine seul. Le Tableau 2.12 montre le rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine de la solution de cellulose associé au complexe de cupriéthylènediamine en milieu aqueux.

Tableau 2.12 Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du cupriéthylènediamine associé à la cellulose

$\text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_n(\text{OH}) + 1 \text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2 + 1 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 1 \text{Cu}^0 + 4 \text{en} + 3 \text{H}_2\text{O} + 1 \text{N}_2\uparrow$							
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_n(\text{OH})$	$\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$	N_2H_4	$\text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Cu^0	en	N_2
Poids molaire (g/mol)	353,82	217,76	32,05	225,69	63,55	60,10	28,01
Densité (g/mL)	-	-	1,029 (65 %)	-	-	0,897	-
Qté de départ	10,0 mL		0,30 mL	-	-	-	-
# mmol (départ)	2,00	3,00	6,26	-	-	-	-
# mmol prévu	-	-	-	2,00	3,00	10,0	5,00
Qté prévues	-	-	-	0,451 g	0,191 g	0,67 mL	
	Limitant	Limitant	Excès				

Nous avons aussi réalisé la réduction à l'hydrazine de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine en solution dans 100 mL d'éthylène glycol. L'éthylène glycol est un meilleur dispersant que

l'eau et son utilisation dans la réduction des métaux est courante. Nous croyons que l'éthylène glycol permettra de contrôler plus efficacement la taille des particules. De plus, d'autres essais de réduction du complexe ont été réalisés en plongeant le ballon dans un bain à ultrason afin de maximiser la diffusion de l'hydrazine dans la solution. Cette agitation ultrasonique aura pour effet de défaire les agglomérations et de réduire la taille des particules de cuivre.

La solution d'amidon associée au cupriéthylènediamine a été ajoutée à 100 mL d'éthylène glycol, dispersée par agitation ultrasonique et réduite avec l'hydrazine.

La solution de cellulose associée au cupriéthylènediamine a été réduite dans l'éthylène glycol avec l'agitation ultrasonique. La solution de cellulose associée au cupriéthylènediamine a été ajoutée à 100 mL d'éthylène glycol, dispersée avec agitation ultrasonique et réduite avec l'hydrazine.

2.3.3.4 Précipitation dans le méthanol et réduction à l'hydrazine

Afin de fixer le cuivre dans la matrice de cellulose et d'éliminer l'excès de cupriéthylènediamine, nous avons précipité la cellulose associée au cupriéthylènediamine par addition de la solution aqueuse dans le méthanol. En effet le complexe cellulose-cuivre n'est pas soluble dans le méthanol, mais l'hydroxyde de cupriéthylènediamine est soluble dans ce solvant. De plus, en éliminant l'excès de cuivre nous devrions mieux contrôler la taille des particules lors de la réduction.

Donc, nous versons dans un bécher de 250 mL, 100 mL de méthanol. Le bécher est placé dans le bain à ultrason et 10 mL de la solution aqueuse de cellulose-cupriéthylènediamine (0,81 g de cellulose dans 25 mL à 0,5 M de cupriéthylènediamine) sont ajoutés goutte à goutte. Le précipité est récupéré par centrifugation à 2000 RPM pendant 15 minutes. On répète deux fois l'étape de la centrifugation en ajoutant du méthanol pour bien laver le produit. Ensuite, on met en suspension le précipité dans un ballon à deux cols qui contient 100 mL de méthanol. On utilise le bain à ultrason pour bien disperser la cellulose. On installe sur un col un réfrigérant avec un système desséchant au bout du réfrigérant et un septum sur l'autre col. On fait buller de l'argon dans la solution pour chasser l'oxygène qui réagirait avec

l'hydrazine. On ajoute 0,20 mL d'hydrazine monohydraté à 65 % dans 10 mL de méthanol. On ajoute la solution d'hydrazine à la suspension de cupriéthylènediamine-cellulose. On laisse réagir jusqu'à disparition de la couleur mauve, c'est-à-dire environ une quinzaine de minutes. Ensuite, le produit est récupéré par centrifugation à 2000 RPM pendant 15 minutes. On répète deux fois l'étape de la centrifugation en ajoutant du méthanol pour bien laver le produit. Le Tableau 2.13 présente le rapport molaire de la réduction à l'hydrazine sur le solide de cupriéthylènediamine-cellulose.

Tableau 2.13 Rapport molaire pour la réduction à l'hydrazine du solide de cupriéthylènediamine-cellulose

$2 \text{ Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)(\text{OH}) + 1 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + 4 \text{ en} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ N}_2\uparrow$					
Formule brute	$\text{Cu(en)}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)(\text{OH})$	N_2H_4	$\text{Cu}^0(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$	en	N_2
Poids molaire (g/mol)	343,87	32,05	225,69	60,10	28,01
Densité, g/mL (conc)	-	1,029 (65 %)	-	0,897	-
Qté de départ		0,20 mL	-	-	-
# mmol (départ)	2,00	4,17	-	-	-
# mmol prévu	-	-	2,00	4,00	2,00
Qté prévues	-	-	0,45 g	0,268 mL	61 mL de gaz PTM
	Limitant	Excès			

2.3.4 Analyse ICP du cuivre complexé

Nous effectuons une analyse ICP du complexe cuivre-cellulose afin de savoir si nous avons un cuivre par unité glucose de la cellulose. Nous avons fait l'analyse ICP du cuivre sur deux essais fait dans des conditions différentes. Dans le premier essai, l'analyse ICP est effectuée sur du cuivre réduit. Nous avons dissout 0,3060 g de fibre de cellulose dans 10 mL de $\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$ à 0,5 M. Le solide en solution est précipité par addition dans du méthanol, puis le précipité est récupéré par centrifugation et lavé au méthanol. Ensuite, le solide bleu est dispersé dans du méthanol, réduit avec l'hydrazine dans le bain à ultrason, puis il est récupéré par centrifugation et il est lavé au méthanol. Le solide est séché dans un dessiccateur sous vide et il est pesé. Nous avons chauffé le solide à 525°C pour obtenir des cendres, puis les cendres sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique et la solution est analysée avec l'ICP.

Dans le second essai l'analyse ICP est effectuée sur du cuivre qui n'a pas été réduit à l'hydrazine. On dissout 0,1560 g de fibres de cellulose dans 5 mL de $\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$ à 0,5 M.

Le solide en solution est précipitée par addition dans du méthanol puis le précipité est récupéré par centrifugation et lavé au méthanol. Le précipité est séché et il est chauffé au four à 525°C pour obtenir des cendres. Nous avons dissout les cendres dans l'acide chlorhydrique et la solution est analysée avec l'ICP.

Pour l'analyse ICP, il est bien important de laver la verrerie avec une solution de HCl à 10 % afin de s'assurer d'éliminer tous les métaux collés aux parois puis on rince la vaisselle avec de l'eau déminéralisée selon la méthode standard TAPPI T 266 om-06. Les creusets sont aussi lavés avec l'acide chlorhydrique à 10 %, ils sont conditionnés à 525°C pendant 30 minutes et on les laisse se refroidir dans un dessiccateur durant 30 minutes.

On ajoute le solide sec dans le creuset et on chauffe à 525°C durant toute la nuit pour obtenir des cendres. Le lendemain, on sort les creusets du four et on les laisse refroidir pendant 30 minutes. On pèse les cendres et on remet les creusets au four à 525°C durant deux heures. Ensuite, on sort les creusets, on laisse refroidir et on pèse à nouveau les cendres. Si la masse change alors on le remet au four pour une autre période de deux heures, car il reste encore de la matière organique dans les cendres. Mais si la masse ne varie pas, c'est donc que toute la matière organique est détruite.

On ajoute directement au creuset 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 %. On chauffe le creuset sur une plaque chauffante presque à sec. On ajoute 5 mL de HCl à 50 % et on chauffe à nouveau presque à sec. On ajoute 10 mL de HCl à 50 %, on chauffe pendant 5 minutes et on laisse refroidir 2 à 3 minutes. Ensuite, on filtre la solution avec du papier filtre *Whatman Ashless 41* (le papier filtre doit être pesé avant la filtration) dans des ballons de 100 mL pour éliminer les résidus insolubles. On complète au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. On fait sécher le papier filtre afin de déterminer la masse du résidu insoluble. On doit aussi faire un blanc en parallèle.

À l'aide de l'ICP, on fait une courbe d'étalonnage du cuivre entre 1 ppm et 25 ppm avec une solution standardisée de cuivre. Une dilution de notre solution mère sera sans doute nécessaire afin de s'assurer que l'échantillon soit entre les bornes de la courbe d'étalonnage. À l'aide d'une pipette, on prélève 5 mL de la solution mère que l'on transfère dans un ballon de

50 mL, on complète au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. Ensuite, on analyse les solutions avec l'ICP.

2.3.5 Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose

Nous avons observé au MET des nanofibres de cellulose provenant de l'oxydation des groupements alcools primaires en surface des fibres de cellulose avec le 4-acétamido-TEMPO [37, 38]. Ainsi, avec l'aide de la répulsion électrostatique entre les nouveaux groupements carboxylates, nous arrivons à faire éclater les fibres de cellulose en nano fibres de cellulose.

On pèse 5 g (30,8 mmol) de fibres de cellulose. La cellulose est ensuite placée dans un réacteur de 1 litre auquel on ajoute 500 mL d'eau déminéralisée. La suspension finale est donc de 500 mL à 1 % de consistance. Ensuite, on débute l'agitation à l'aide d'un agitateur mécanique et on ajuste le pH à 10,5 à l'aide du régulateur de pH. Il faut s'assurer que ce pH restera stable tout au long de la réaction.

Pendant la période de régulation du pH, on dissout 0,08 g de 4-acétamido-TEMPO dans un minimum d'eau. La dissolution peut prendre quelques minutes. Ensuite, on dissout 0,5 g (5 mmol) de bromure de sodium dans 156 mL d'hypochlorite de sodium à 638 mmol/L (99,5 mmol).

On introduit la solution de 4-acétamido-TEMPO à la suspension de cellulose. Le mélange NaOCl/NaBr, lui, est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition pour laisser le pH se stabiliser. Une fois que tous les réactifs sont introduits, il faut laisser sous agitation pour 6 h. Le pH aura tendance à diminuer au cours de la réaction, car il y a formation d'acide chlorhydrique et le pKa des groupements d'acide carboxylique formés est de 4,7.

Après un temps de réaction de 6 h, on ajoute 10 mL d'éthanol à 100 % pour arrêter la réaction d'oxydation de la cellulose. Ensuite, on récupère la fibre par centrifugation à une vitesse de 2500 RPM pendant 15 minutes. Le liquide est décanté, les fibres sont lavées et remises en suspension dans l'eau déminéralisée. On répète l'étape de centrifugation deux fois. Le Tableau 2.14 montre le rapport molaire de la réaction d'oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose.

Tableau 2.14 Rapport molaire de la réaction d'oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose

$(\beta\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2 + 1 \text{ NaBr} + 2 \text{ NaOCl} + 1 \text{ NaOH} \rightarrow$ $(\beta\text{-C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n + 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2 + 1 \text{ NaBr} + 2 \text{ NaCl} + 1 \text{ H}_2\text{O}$						
Formule brute	$(\beta\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$	NaBr	NaOCl	$(\beta\text{-C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$	NaCl
Poids molaire (g/mol)	162,14	213,30	102,89	74,44	198,11	58,45
Densité (conc)	-	98 %	99,9 %	638 mM	-	-
Qté de départ	5,00 g	0,08 g	0,5 g	156,0 mL	-	-
# mmol (départ)	30,8	0,37	4,86	99,5	-	-
# mmol prévu	-	-	-	-	30,8	71,6
Qté prévues	-	-	-	-	6,10 g	4,19 g
	Limitant			Excès		

2.3.6 Réduction de la taille des fibres en nanofibres

Pour former nos nanofibres, on doit agiter les fibres vigoureusement et avec la force de répulsion électrostatique entre les nouveaux groupements carboxylates la fibre va se défibrer. Donc, nous mettons la pâte oxydée à une consistance de 0,1 % dans un mélangeur (*blender*) et on agite pendant 20 minutes. On obtient une suspension homogène de nanofibres. Afin de s'assurer que toutes les fibres sont dissociées en nanofibres, on centrifuge 30 mL de la suspension à un 10 000 RPM pendant 20 minutes. Si l'on n'obtient pas de dépôt de fibre au fond de l'éprouvette, c'est donc que nous avons des nanofibres dans notre suspension. Par contre, si l'on obtient un dépôt au fond de l'éprouvette, on doit continuer à mélanger la solution avec le mélangeur.

Ensuite, nous déposons sur une grille de microscope électronique une goutte de la suspension des nanofibres. On enlève l'excès de liquide avec un papier buvard. On ajoute une goutte d'une solution d'acétate d'uranyle à 4 %. On enlève l'excès de liquide avec un papier buvard et on est prêt pour l'observation par microscopie électronique à transmission.

2.4 Méthode Mésoscale

La méthode mésoscale utilisée est la *Dissipative Particle Dynamics (DPD)*, un module de la suite de logiciel de Materials Studio de la compagnie Accelrys [39]. Cette méthode fut développée pour la modélisation des systèmes dynamiques de fluides complexes. Cette méthode

permet de modéliser des systèmes membranaires, des micelles, des polymères en solutions et des polymères amorphes. Nous allons tenter d'adapter cette méthode pour représenter une membrane solide contenant une partie cristalline et une partie amorphe. Dans la méthode *DPD*, il est important de définir adéquatement la taille des perles afin de s'assurer d'avoir une bonne représentation des interactions chimiques entre les composantes du milieu. La méthode *DPD* est une technique adimensionnelle, c'est-à-dire qu'elle possède ses propres unités que l'on doit convertir en unités physiques connues pour bien comprendre les dimensions de la modélisation et les propriétés physiques calculées à l'aide du logiciel.

Dans les pages qui suivent, nous présentons le fonctionnement du logiciel, avec les boîtes de dialogue appropriées, et nous présentons aussi, parallèlement, certaines informations et concepts théoriques importantes. Bien que cela puisse sembler alourdir la lecture, en fait, ce sera plus facile que de se référer continuellement aux annexes.

2.4.1 Les espèces

Il y a un maximum de 20 perles différentes que l'on peut employer dans une simulation effectuée par *DPD*, mais il n'y a pas de limite sur le nombre de perles que l'on peut définir. Pour une grande molécule (un polymère) ou pour une molécule qui comprend différentes parties chimiques (surfactant), on doit spécifier la connectivité des perles et la longueur de la chaîne de perles. Toutes les perles ont le même volume et, en terme d'algorithme dynamique, on assume qu'elles ont toutes la même masse. Par exemple, pour un système qui contient de l'eau et un polymère, et où chaque perle représente une masse moléculaire de 200 g/mol, on assume que chaque composant des perles du polymère interagit avec un nombre de composants d'eau de masse moléculaire similaire. Ainsi, les perles d'eau contiennent 11 molécules d'eau. Lorsque l'on veut montrer la flexibilité d'une molécule, on doit utiliser plus d'une perle pour représenter celle-ci. Les perles doivent donc être suffisamment petites pour bien représenter la structure significative de la molécule, mais pas trop petites pour ne pas affecter négativement le temps de la simulation.

Il y a plusieurs voies pour déterminer quelle quantité de molécules constitue un segment statistiquement corrélable. Plusieurs propriétés telles que longueur persistante et le rapport ca-

caractéristique peuvent être utilisés. Les travaux effectués par James Wescott *et al.* [43] montrent que le rapport caractéristique donne des résultats fiables. Une chaîne de polymère peut être constituée de n_{DPD} perles où :

$$Eq. 2.2 \quad n_{DPD} = \frac{M_p}{M_m C_\alpha}$$

M_p est la masse molaire du polymère, M_m est la masse molaire du monomère et C_α est le rapport caractéristique du polymère. Le rapport caractéristique est un indice de la rigidité du polymère et il est propre à chaque polymère. On détermine le rapport caractéristique avec la distance moyenne de bout en bout du polymère ($\langle r_o \rangle^2$), avec le nombre de monomères (N_m) (degré de polymérisation) et la longueur du monomère (l).

$$Eq. 2.3 \quad C_n = \frac{\langle r_o \rangle^2}{N_m l^2}$$

avec,

$$Eq. 2.4 \quad l^2 = \sum_{i=1}^{N_l} l_i^2$$

Le rapport caractéristique est déterminé à l'aide du module *Synthia* du logiciel de Materials Studio qui utilise une méthode QSPR (« *Quantitative Structure-Property Relationship* ») [40], c'est à dire, qu'il s'agit d'une banque de données de paramètres physico-chimiques des polymères avec laquelle on peut corréler les propriétés du polymère inconnu.

Un maximum de 20 différentes molécules mésoscales peuvent être utilisées dans chaque simulation. Si l'on veut définir une petite molécule comme un monomère, on utilise la forme suivante dans l'onglet *Species* de la fenêtre *DPD Calculation* :

x 1

où x est le nom de la perle défini dans la grille des types de perle mésoscale comme le montre la Figure 2.1.

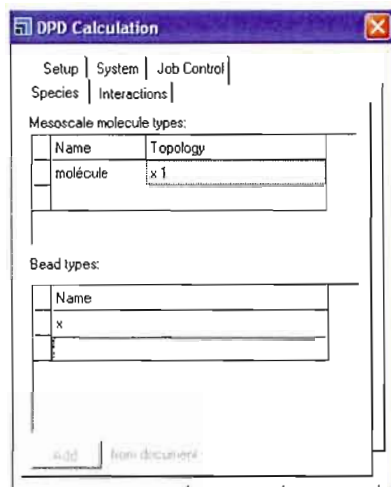


Figure 2.1 Définition de la molécule x dans la fenêtre de calcul DPD

Pour définir un polymère, on utilise la notation suivante :

$$x \ n_{DPD}$$

où x est le nom de la perle du polymère et n_{DPD} est le nombre de répétition calculé selon l'équation 2.1. Pour définir un copolymère en bloc, on utilise la forme suivante :

$$x \ n(x)_{DPD} \ y \ n(y)_{DPD}$$

où x et y sont les noms des deux différents polymères et $n(x)_{DPD}$ et $n(y)_{DPD}$ sont les nombres de répétitions calculés séparément pour chaque espèce (*note : il faut mettre un espace entre le nom et le nombre de répétitions*). Afin de définir un polymère ramifié on utilise la notation :

$$x \ n \ x \ 1 \ [y \ m] \ x \ i$$

La formulation signifie que la chaîne de la perle x est longue de $n+i+1$. La chaîne est branchée à la position $n+1$ et la branche porte le nom y de m répétitions.

Si l'on veut définir un polymère de deux monomères différents et qui se répètent, on peut noter cette structure de la façon suivante :

$$(x \ n \ y \ m) \ i$$

Cela veut dire un bloc de perle du type n fois x , et m fois y , qui se répète i fois. Si l'on veut définir un polymère branché avec un bloc de polymère on utilise la notation suivante :

$$x \ n \ x \ 1 \ [(y \ m \ z \ q) \ k] \ x \ j$$

Cela définit un polymère avec une chaîne principale de type x de $(n+j+1)$ de long, avec une branche d'un copolymère en bloc à $n+1$ de type m fois y et q fois z qui se répète k fois.

2.4.2 Les interactions

Afin d'obtenir une ligne de base pour la simulation *DPD*, Groot et Warren ont modélisé des systèmes contenant des substances pures en variant l'amplitude de la force conservative (α). Ils ont mesuré la pression (p) en fonction des paramètres d'interaction de *DPD* (a) et ils ont observé une équation quadratique pour une plage de densité de perle (ρ).

$$\text{Eq. 2.5} \quad p = \rho k_B T + \alpha a \rho^2$$

ou $\alpha = 0,101 \ r_c^{-2}$. Cette équation tient pour des densités qui sont plus grandes que $2 \ r_c^{-3}$. La compressibilité pour l'équation d'état est donnée par :

$$\text{Eq. 2.6} \quad \kappa^{-1} = 1 + \frac{2\alpha a \rho}{k_B T}$$

Comme la compressibilité de l'eau est d'environ 16, on obtient une valeur pour le paramètre d'interaction (a) égale à :

$$\text{Eq. 2.7} \quad a \approx 75 \frac{k_B T}{\rho}$$

Donc pour une densité de $\rho = 3 \ r_c^{-3}$, on obtient un paramètre d'interaction $25 k_B T / r_c$ pour des systèmes qui ont une compressibilité équivalente à l'eau sous forme liquide. La valeur de $25 k_B T / r_c$ est la valeur par défaut pour toutes les interactions entre les espèces dans les simulations *DPD*.

Dans les simulations *DPD*, les espèces peuvent aussi être de nature différente et on peut les discriminer en changeant le paramètre de répulsion entre les espèces. Par exemple, une simulation *DPD* peut vouloir représenter un mélange d'eau, d'huile et de surfactant et les paramè-

tres de répulsion permettront d'obtenir une ségrégation entre les espèces. Groot et Warren ont établi un lien entre le paramètre d'interaction DPD et le paramètre χ de la théorie de Flory-Huggins. Il est possible de déduire le paramètre χ à partir de modélisation atomistique en simulant les énergies de cohésion (E_{coh}) des composantes seules et mélangées. Il est aussi possible de trouver les énergies de cohésion des polymères à partir de valeurs expérimentales que l'on peut trouver dans un « *Handbook* » des polymères ou via la méthode $QSPR$ soit le module *Synthia* du logiciel de Materials Studio.

Groot et Warren ont mesuré χ pour plusieurs séries de systèmes binaires avec DPD en augmentant la différence entre le paramètre de répulsion $a_{ij}-a_{ii}$ à partir de zéro. Comme l'interaction est favorable, le mélange se sépare en deux phases. Le paramètre χ estimé à partir des composantes dans le mélange est obtenu à partir de la phase coexistente comme le montre la relation suivante :

$$Eq. 2.8 \quad \chi = \frac{\ln\left(\frac{1-\phi}{\phi}\right)}{1-2\phi}$$

où ϕ est la fraction du volume de la composante minoritaire des phases qui coexistent. Ils ont trouvé une relation linéaire entre les paramètres de répulsion DPD et les paramètres d'interaction de Flory-Huggins qui est montrée sur la Figure 2.2. La courbe en bleue représente des perles de densité de $5 r_c^{-3}$ et la courbe rose, elle, des perles de densité de $3 r_c^{-3}$. Les pentes des courbes sont respectivement de 0,689 et 0,286 pour des unités réduites ($r_c/k_B T$).

En ajoutant les interactions par défaut entre les perles, on obtient les corrélations suivantes pour les deux courbes :

$$Eq. 2.9 \quad a_{ij}(\rho = 3) = \frac{\chi}{0,286} + 25$$

et

$$Eq. 2.10 \quad a_{ij}(\rho = 5) = \frac{\chi}{0,689} + 15$$

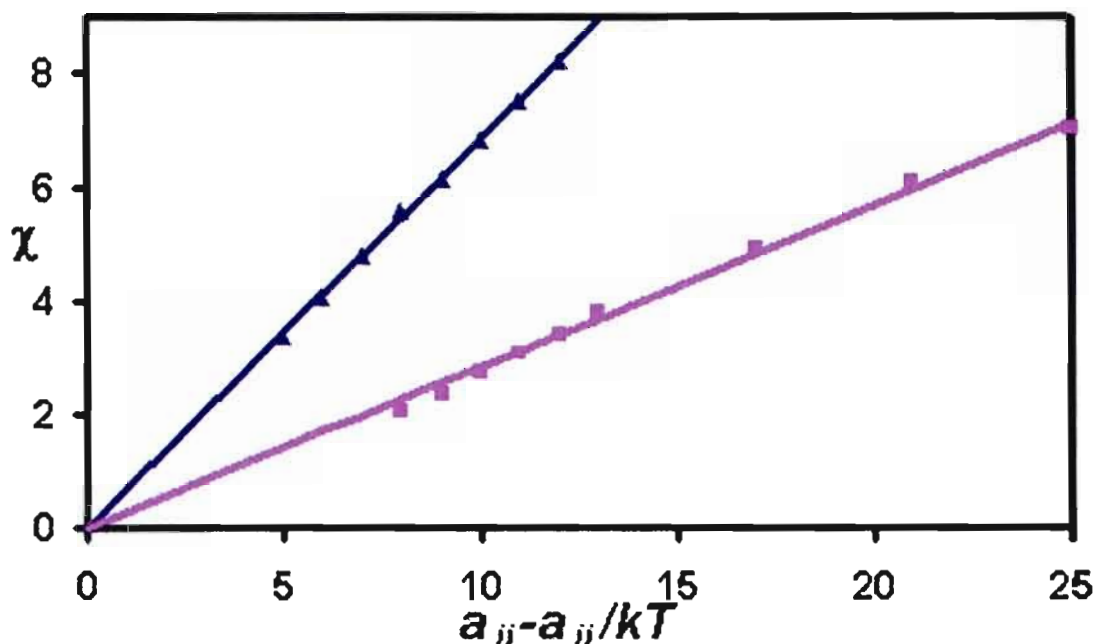


Figure 2.2 Relation entre le paramètre de Flory-Huggins et le paramètre de répulsion de DPD déterminée par Groot et Warren. La courbe bleue avec triangles représente une densité de perle de 5, et la courbe rose avec carrés, une densité de perle de 3.

On peut aussi obtenir le paramètre χ à partir du paramètre solubilité (δ) des polymères avec la relation suivante :

$$\text{Eq. 2.11} \quad \chi = \frac{V_{ref} (\delta_i - \delta_j)^2}{RT}$$

où V_{ref} est le volume molaire moyen des deux composantes, R est la constante des gaz et T est la température. Le paramètre de solubilité est trouvé à partir de la méthode *QSPR*. On peut relier le paramètre de solubilité à l'énergie de cohésion selon la relation suivante :

$$\text{Eq. 2.12} \quad \delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_{mol}}}$$

où V_{mol} est le volume molaire de la composante.

Donc, dans la méthode *DPD* le paramètre *interaction* est défini dans une matrice pour les différentes paires d'interactions. La Figure 2.3 montre la grille d'interaction de répulsion à remplir dans la fenêtre *DPD Calculation*.

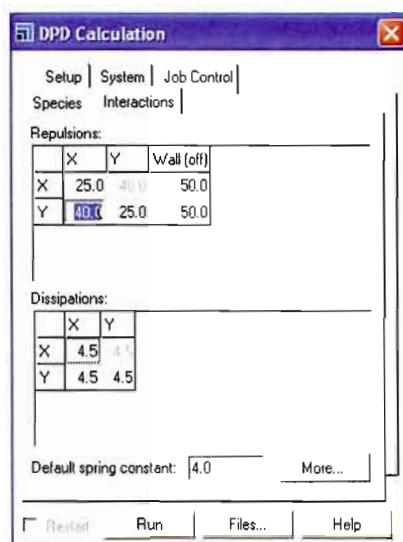


Figure 2.3 Onglet des interactions *DPD*.

La liaison entre les perles mésoscales est représentée par un ressort qui obéit à la loi de Hooke. Par défaut, toutes les liaisons sont des ressorts avec une distance de zéro et une constante de ressort universelle, qui peut être spécifiée. La constante du ressort est choisie pour que la présence du ressort n'affecte pas la distance moyenne des perles. Les valeurs de la constante de ressort qui se situent entre 2 et $4 k_B T / r_c^2$ donnent des résultats raisonnables dans la plupart des cas que l'on retrouve dans la littérature. Il est aussi possible de choisir la constante du ressort entre une paire de perles en spécifiant la valeur du module et la distance pour un potentiel harmonique. Par défaut, le module est égal à une constante de ressort universelle et la distance est de zéro. Un module élevé réduit la fluctuation de tension des liaisons et augmente la rigidité du lien. La distance moyenne entre les liaisons peut être contrôlée en augmentant la distance à partir du zéro.

Dans la fenêtre *Interactions*, la constante du ressort par défaut est de 4 et on peut, dans l'option *more*, aller définir la constante de ressort que l'on veut. La Figure 2.4 montre la fenêtre des options de ressort et d'angle de *DPD* soit *DPD Spring and Angle Options*.

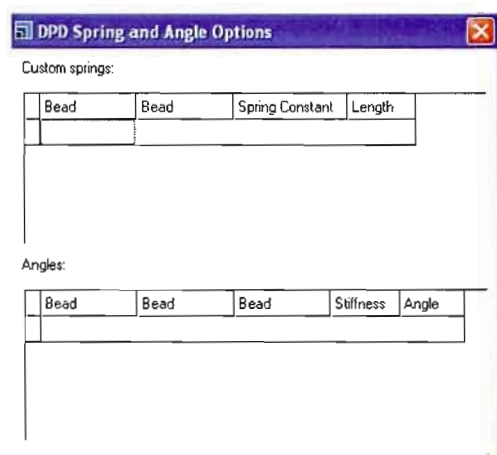


Figure 2.4 Fenêtre des options de ressort et d'angle

On sélectionne dans les colonnes *Bead* de la grille *Custom springs*, les perles entre lesquelles on veut modifier la constante de ressort. En cliquant dans le carreau approprié, on obtient la liste des différentes perles. Ensuite, on peut modifier la constante dans la colonne *Spring Constant* en écrivant la nouvelle valeur en unités réduites *DPD*. Dans la colonne *Length*, on peut éditer la nouvelle longueur du lien aussi en unités réduites *DPD*.

En plus dans cette fenêtre, on peut définir les angles entre trois perles. Par défaut, l'angle entre les perles est de 180° . On peut augmenter la rigidité de la liaison entre les perles afin d'imposer une linéarité au polymère dans la colonne *Stiffness*. Par défaut, la rigidité est de 10 en unités réduites de *DPD*.

Dans la fenêtre *System*, nous définissons les paramètres associés aux dimensions de la boîte de simulation, la quantité de chacune des composantes et les conditions macroscopiques du système (Figure 2.5).

On a, dans un premier temps, la liste des molécules mésoscales, définies plutôt dans l'onglet *Species*, indiqué dans la première colonne de la section. Dans la seconde colonne du tableau, nous avons *Relative Amount* où on doit spécifier la quantité relative de chacune des molécules mésoscales présentes dans le système en écrivant dans le bon carreau la valeur désirée. Il est à noter que cette option n'est pas accessible lorsque le carreau *Restart* est coché, c'est-à-dire que l'on ne peut pas changer les composantes du système et leurs quantités relatives

lorsque l'on relance la simulation à partir de résultats précédents. De plus, lorsque l'on écrit une quantité relative, la colonne *Fractions* est automatiquement mise à jour. La colonne *Fraction* montre la quantité normalisée des différentes molécules mésoscales dans le système. La proportion normalisée est définie de telle sorte que la somme des composantes donne 1.

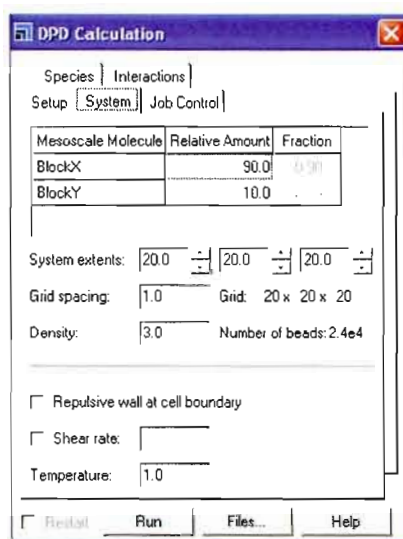


Figure 2.5 Onglet de la configuration du système DPD

Dans la section *System extents*, on précise la longueur du segment de la boîte *DPD* en unités réduites de *DPD* en écrivant la nouvelle valeur dans la boîte texte. La longueur réelle de la boîte *DPD* est obtenue en multipliant la valeur indiquée dans la boîte texte par le rayon critique de la perle (r_c). Il est à noter que cette option n'est plus accessible lorsque l'on repart la simulation, c'est-à-dire que l'on ne peut pas modifier la taille de la boîte *DPD* lors d'un *Restart*.

Dans le *Grid spacing*, on précise la taille du maillage pour le champ de densité qui va être calculée en unités réduites de *DPD*. Si l'on veut avoir plus de détail sur les résultats du champ de force, on doit affiner la grille. La valeur maximale est de 1. Cette option n'est plus valide lorsque le carreau *Restart* est sélectionné.

Dans la section *Density*, on doit spécifier le nombre de perles par unité de volume de la boîte *DPD*. La densité de perle doit se situer entre 3 et 5, en unités réduites *DPD*, pour répondre à

la relation linéaire entre le paramètre de répulsion et le paramètre de Flory-Huggins. Nous avons une estimation du nombre de perles dans la boîte *DPD*, dans la section *Number of beads*, estimation basée sur les spécifications du volume de la boîte et de la densité.

Dans la section *Repulsive wall at cell boundary*, on peut imposer à la simulation un plan périodique, selon $z = 0$, où il y a un paramètre de répulsion entre les perles et le plan.

Dans la section *Shear rate*, lorsque sélectionnée, on impose à la simulation une contrainte de cisaillement dans la direction de l'axe x qui fonctionne selon les conditions frontières Lees-Edwards (aussi connu sous le nom de sliding-brick) [41]. Les molécules mésoscales passent au travers du plan $y = 0$ de la boîte, en apparaissant du côté opposé (Figure 2.6), en se déplaçant d'une distance donnée ce qui lui impose une vitesse d'écoulement dans la direction de l'axe x (Figure 2.7). On indique le taux de cisaillement dans sa boîte de texte en unités réduites *DPD*. La véritable valeur du cisaillement est calculée à partir de son diamètre et du temps calculé pour la diffusion de la perle de son diamètre en deçà de la fluctuation thermique.

Dans la section *Temperature*, la température de la simulation est spécifiée selon la température à laquelle les paramètres d'interaction ont été déterminés. Par défaut, la température est de 1.

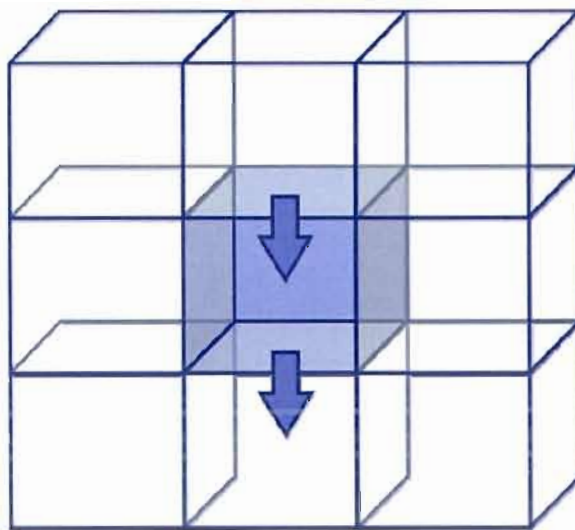


Figure 2.6 Conditions frontières périodiques

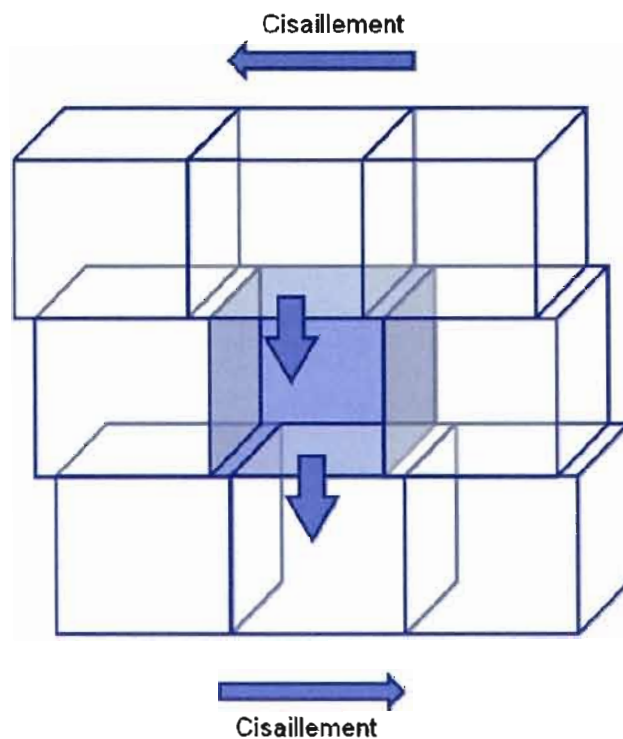


Figure 2.7 Conditions frontières périodiques et cisaillement imposé

L'onglet *Setup* spécifie la longueur de la simulation et la fréquence des mises à jour (Figure 2.8).

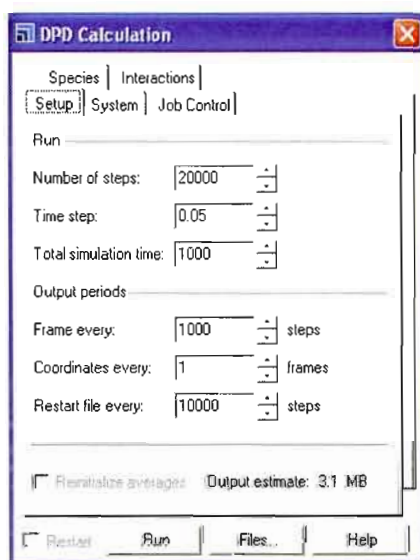


Figure 2.8 Onglet de la configuration de la longueur de la simulation et la fréquence des mises à jour

Dans la section *Number of steps*, on spécifie le nombre d'itérations dynamiques que l'on veut effectuer avec la simulation. On modifie la valeur par défaut de 20 000 itérations en écrivant une valeur dans l'espace alloué ou en utilisant les flèches du contrôleur pour faire varier le nombre d'itérations. Le module *DPD* utilisant un algorithme très rapide, donc on peut simuler des systèmes avec beaucoup d'itérations dans un délai raisonnable. Par exemple, pour simuler 20 000 itérations, un Pentium III de 256 Mo de RAM et un processeur Dell Latitude de 512 Mhz prend 200 minutes. Ce calcul présente suffisamment d'itérations pour obtenir un équilibre pour un système de deux composantes. Le fait de changer le nombre d'itérations va, évidemment, automatiquement modifier le temps total de la simulation (*Total simulation time*).

Dans la section *Time step*, on peut spécifier le temps entre les mises à jour des positions et des quantités de mouvement des perles en unités réduites de *DPD*. La valeur absolue de l'unité réduite de *DPD* dépend de la nature des perles, c'est-à-dire le temps que prend une perle pour diffuser de son diamètre lors d'une fluctuation thermique.

Dans la section *Output periods* de l'onglet *Setup*, on choisit une fréquence où les fichiers résultants seront copiés. Certains de ces fichiers résultants seront énormes, donc il faut choisir la fréquence avec soin afin que la communication des résultats se fasse bien et que la mémoire de l'ordinateur soit suffisante.

Dans la section *Frame every*, on spécifie la fréquence avec laquelle les fichiers trajectoires seront enregistrés. Chaque fichier contient de l'information sur le champ de densité, le point final (*end point*) et la distribution des liaisons du système à temps donné durant la simulation. Chaque fichier (*frame*) peut être énorme et ils sont gardés en mémoire sur le serveur tant que la simulation n'est pas terminée. Il est donc important de regarder l'estimation de la taille du fichier résultat pour ne pas surcharger le serveur.

Dans la section *Coordinates every*, on spécifie combien de fois les positions des perles sont enregistrées dans les fichiers *.dpd_xyz* par rapport à la fréquence des fichiers résultats. Ici aussi, il est important de regarder l'estimation de la taille du fichier résultats, car les fichiers sont emmagasinés sur le serveur tant que la simulation n'est pas terminée.

Dans la section *Restart file every*, on doit spécifier le nombre d'itérations entre les mises à jour du fichier *.dpd_rst*. Le fichier *.dpd_rst* contient toutes les informations nécessaires pour repartir une simulation *DPD* comme la position des perles, leurs vitesses, les connections entre les perles, etc. À chaque mise à jour, le nouveau fichier écrase le précédent, il n'y a donc pas d'espace mémoire d'impliquer dans la fréquence des mises à jour. Le fichier peut être énorme, donc la simulation peut être ralentie si le fichier est mis à jour fréquemment. Le fichier *.dpd_rst* est stocké sur le serveur jusqu'à la fin de la modélisation. Par défaut, le fichier *.dpd_rst* est enregistré seulement une fois, à la toute fin de la simulation. Pour des simulations qui sont longues, il est préférable d'augmenter la fréquence de mise à jour pour que, lorsqu'il y aura une coupure électrique du serveur, les données de la simulation ne soient pas totalement perdues.

Lorsque le carreau *Reinitialize averages* est sélectionné, cela indique que la moyenne des résultats sera réinitialisée après que le calcul soit redémarré. Cette option est valable seulement lorsque le carreau *Restart* est sélectionné.

L'*Output estimate* indique la valeur estimée pour la taille du dossier des résultats en Mo. Les paramètres qui influencent la taille du dossier résultat sont la taille de la cellule, l'espace de la grille (*grid spacing*), le nombre de fichiers (*frame*) de résultat et la fréquence des résultats de coordination (*coordinate output*).

Les modélisations faites avec *DPD* roulent en arrière-plan sur un serveur via un accès (*gateway*). L'onglet *Job Control* (Figure 2.9) permet de sélectionner le serveur pour la méthode *DPD* et de contrôler certains aspects de l'opération du calcul.

Dans la section *Gateway location*, on sélectionne le serveur qui doit effectuer la simulation *DPD* dans la liste. On peut ajouter un serveur à la liste en utilisant le *Server Console*.

Dans *Job description*, on spécifie le nom d'identification de la modélisation. Par défaut une assignation automatique sera attribuée au travail. Pour donner une description alternative, on doit décocher le carreau *Automatic* et écrire un nouveau nom.

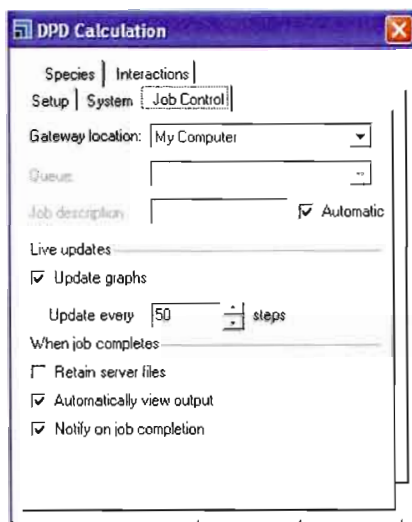


Figure 2.9 Onglet du contrôle de la «job»

Dans l'option *Queue*, on doit spécifier où le travail en queue doit être fait. On choisit l'endroit du travail dans la liste qui montre les systèmes de queue disponibles par la licence. L'option queue permet de mettre plusieurs simulations en attente et lorsqu'une simulation se termine il en démarre une autre.

On peut aussi quand le carreau *Update graphs* est coché obtenir une évolution graphique de la simulation en cours. On doit choisir la fréquence du rafraichissement du graphique, c'est-à-dire à toutes les x itérations, on a un résultat intermédiaire.

L'option *Retain server files*, quand elle est cochée, les fichiers de la simulation sont conservés sur le serveur quand le travail est terminé. Cette option n'est pas sélectionnée par défaut.

Quand l'option *Automatically view output* est sélectionnée, les fichiers des résultats sont automatiquement ouverts quand la simulation est terminée. Cette option est cochée par défaut.

On peut avoir une fenêtre de dialogue qui apparaît quand la simulation est terminée en sélectionnant *Notify on job completion*. Cette option est cochée par défaut.

2.4.3 Module *Synthia*

Le module *Synthia* a été développé pour effectuer une estimation rapide des propriétés des polymères en utilisant des méthodes empiriques et semi-empiriques. *Synthia* peut prédire des phénomènes thermodynamiques, des propriétés mécaniques et des propriétés de transport pour des polymères amorphes et des mélanges aléatoires de copolymères. Un avantage de *Synthia* est que ce module utilise des indices de connectivité, par opposition aux contributions de groupe, ce qui ne demande aucune banque de données sur les contributions de groupe. Ainsi, *Synthia* peut prédire des propriétés pour tous les polymères qui sont composés de toutes les combinaisons des neuf éléments suivant : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le silicium, le soufre, le fluor, le chlore et le brome. Cette méthode fut développée à partir des recherches du Dr Jozef Bicerano [42].

Lorsque l'on sélectionne le module *Synthia*, une fenêtre de calcul (*Synthia Calculation*) s'ouvre (Figure 2.10).

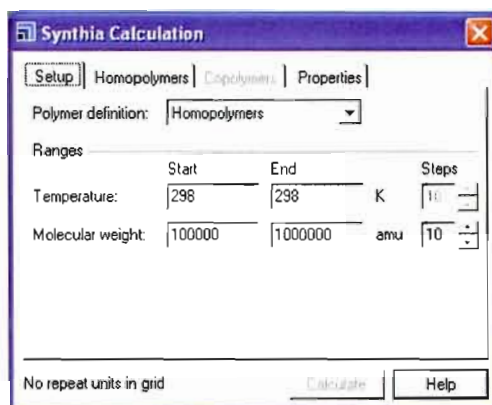


Figure 2.10 Fenêtre Setup du module *Synthia*

Dans la section *Polymer definition*, on doit choisir entre un polymère ou un copolymère. Sur la Figure 2.11 on peut voir l'onglet du choix de polymère.

Dans la grille *Repeat Unit*, on sélectionne l'unité répétitive du polymère dont on veut connaître les propriétés. Lorsque l'on clique dans l'espace *Repeat Unit*, une fenêtre s'ouvre telle que montrée sur la Figure 2.12.

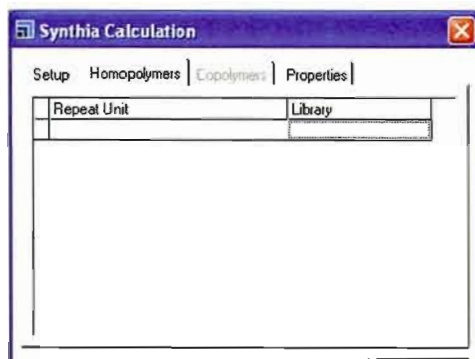


Figure 2.11 Onglet de la sélection du polymère



Figure 2.12 Librairie des monomères définis dans le module Synthia

Dans la librairie, on choisit le type de monomère par fonctionnalité, et ensuite, on choisit le monomère approprié pour représenter le polymère. On peut ajouter un deuxième polymère pour lequel on veut calculer des propriétés en sélectionnant la seconde case de la grille *Repeat Unit*.

Si on ne trouve pas le monomère dans la liste, on peut définir le monomère désiré en dessinant le fragment du polymère. On dessine l'unité répétitive dans un document *3D Atomistic* et on doit définir la tête, la queue et le corps du fragment. Dans Materials Studio, la tête du monomère est marquée d'une boule (*wireframe*) bleue et la queue est marquée d'une boule rose. Pour définir les parties de l'unité répétitive, on sélectionne *Build / Build Polymers / Repeat Unit* dans la barre de menu et la fenêtre *Repeat Unit dialog* apparaît. Ensuite, on désigne la tête de l'unité en sélectionnant l'atome et en appuyant sur le bouton *Head Atom*. On répète la dernière étape pour définir la queue, en sélectionnant le bouton de *Tail Atom*. On devrait voir apparaître les boules de couleur réglementaire pour définir la tête et la queue.

Enfin dans la librairie du Module *Synthia*, le nouveau fragment se retrouve dans la rubrique *Current Project* dans la liste quand la fenêtre du monomère est active.

On peut déterminer les propriétés d'un copolymère aléatoire dans l'onglet *Copolymers* en sélectionnant les unités répétitives et les fractions associées (Figure 2.13).

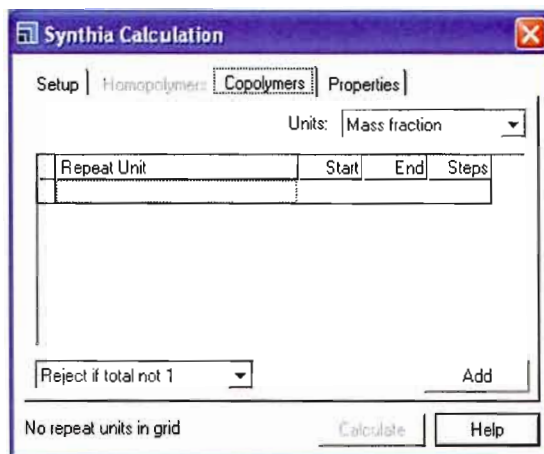


Figure 2.13 Onglet *Copolymers* du module *Synthia*

On peut choisir dans l'option *Units* des proportions par fraction molaire ou par fraction massique du polymère. On clique dans l'espace *Repeat Unit* pour avoir accès à la librairie des unités répétitives. Dans la librairie, on choisit le fragment approprié ou dans la sélection de *Current Project* on peut importer une unité répétitive que nous avons définie. Ensuite, on sélectionne la colonne de *Start* pour cette unité répétitive et on indique la fraction initiale de ce composé. On clique dans la colonne *End* de cette unité répétitive, si l'on veut une fraction finale égale à la fraction initiale, on entre la même valeur que dans la colonne *Start*. Mais si la fraction varie, on entre une fraction finale différente de celle initiale en spécifiant le nombre de fractions dans la colonne *Steps*. On peut ajouter plusieurs unités répétitives en répétant les étapes décrites ci-dessus.

Dans l'onglet *Properties* (Figure 2.14), on détermine les propriétés que l'on veut calculer pour le polymère ou le copolymère.

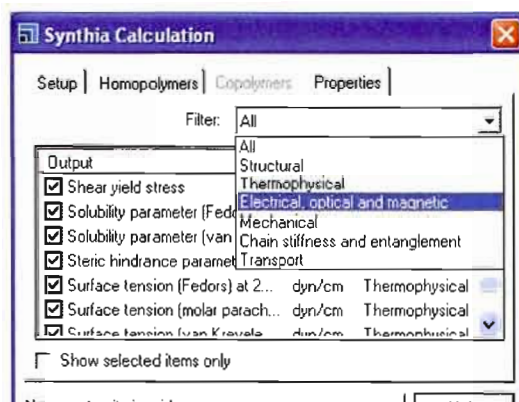


Figure 2.14 Onglet Properties du module Synthia

Dans l'option *Filter*, on peut choisir la catégorie de propriété que l'on veut ou choisir *All* pour avoir la liste complète des propriétés offertes par *Synthia*. Ensuite, il suffit de sélectionner les propriétés que l'on veut analyser en cochant les propriétés. Enfin, on appuie sur le bouton *Calculate* et il ne reste qu'à analyser les résultats du calcul de *Synthia*.

2.4.4 Paramètre de modélisation

2.4.4.1 Les espèces

Dans notre modèle, nous avons défini trois espèces différentes : la cellulose cristalline, la cellulose amorphe et l'eau. La partie cristalline et la partie amorphe sont de la même nature. Le nombre d'unités monomériques du polymère de cellulose est déterminé de façon arbitraire à 20 unités (perles) qui comprend la partie cristalline (Cc) et amorphe (Ca) du polymère. L'eau (W) est définie avec une seule unité ce qui donne une molécule mésoscale.

Lors de nos modélisations, nous avons fait varier le pourcentage de la cellulose cristalline de 35 % à 60 % en changeant le nombre de perles cristallines et amorphes dans la chaîne de cellulose longue de 20 perles. Ainsi, nous avons observé différentes morphologies des structures de cellulose obtenues. On peut voir sur la Figure 2.15 les types de perles et les types de molécules mésoscales, soit l'eau et la cellulose composée de 50 % de perles cristallines et amorphes.

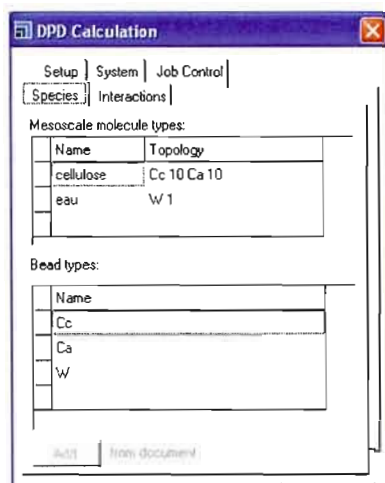


Figure 2.15 Définition des espèces dans le module DPD dans Materials Studio

2.4.4.2 La taille et la masse de la perle

La détermination de la taille des perles, b , est basée sur le segment statistique des polymères. On trouve le segment statistique à partir du rapport caractéristique du polymère et la longueur du monomère selon :

$$\text{Eq. 2.13} \quad b = C_x \cdot l$$

où C_x est le rapport caractéristique et l est la longueur du monomère.

Ainsi, à l'aide du module *Synthia*, on obtient un ratio de 4,38 pour les polymères de polysaccharide que l'on arrondit à 4 pour avoir un nombre de monomères entier dans la perle. Avec la longueur de 0,516 nm pour le monomère de cellulose, on obtient une taille (diamètre) de 2,06 nm par perle.

La masse de la perle de cellulose se calcule à partir du nombre de monomère par perle et de leur masse molaire. L'équation suivante montre le calcul pour déterminer la masse des perles de cellulose.

$$\text{Eq. 2.14} \quad m_p = \frac{M_m C_n}{N_A}$$

où m_s est la masse de la perle de cellulose et N_A est le nombre d'Avogadro. Nous avons arrondi le rapport caractéristique de 4,38 à 4 monomères par perle pour obtenir un nombre entier de monomères par perle. Ainsi, la masse de la perle est de $1,08 \times 10^{-21}$ g.

On détermine la taille des perles d'eau à partir du volume et de la masse des perles de cellulose. En effet, pour que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins fonctionne, il doit y avoir un volume molaire et une masse moléculaire similaires entre les espèces impliquées dans le calcul. Ainsi, avec le volume de la perle de cellulose on trouve que la perle d'eau doit contenir 25 molécules d'eau pour avoir un volume similaire. Par contre, il est logique de croire qu'un tel nombre de molécules d'eau par perle limitera la diffusion de l'eau dans la structure étudiée, car il est plus aisé de faire passer une molécule dans un espace étroit que 25 à la fois. Toutefois, la méthode utilisée, DPD, nous oblige à utiliser des perles de même volume. Peut-être une version ultérieure des logiciels (Mesocite) nous permettra d'utiliser des perles de tailles différentes. Nous savons aussi que la masse de 25 molécules d'eau, $7,48 \times 10^{-22}$ g, diffère de celle de la perle de cellulose. Pour pallier à cet écart, nous avons fait une moyenne des masses entre les trois espèces, cellulose cristalline, cellulose amorphe et l'eau. Ainsi, la masse moyenne d'une perle est de $9,67 \times 10^{-22}$ g par perle.

2.4.4.3 La taille du système – boîte périodique

La taille du système est déterminée à partir de la longueur du polymère. Nous avons fixé la taille du système pour que la chaîne de cellulose puisse adopter une conformation linéaire dans la boîte sans contrainte d'espace imposée. La longueur du polymère que nous utilisons dans nos modélisations est de 20 perles, soit un degré de polymérisation de 80, ainsi la boîte fait 20 unités *DPD* d'arrête. Nous avons choisi un polymère relativement court comparative-ment à la taille réelle de la cellulose qui peut atteindre jusqu'à 4 000 unités monomérique. Ce choix s'explique par le fait que nous voulions avoir plusieurs résultats dans un temps raisonnable, afin de développer la méthode *DPD* pour l'application à la morphologie des polymères cristallins et amorphes. En unités réelles, le polymère fait 20 perles multipliées par la taille de la perle qui est de 2,06 nm ce qui donne 40,2 nm. Le domaine périodique est donc un cube de 40,2 nm de côté.

Nous avons utilisé une densité de perle égale à trois, c'est-à-dire trois perles dans une unité de longueur *DPD*. Ainsi, on obtient un nombre de perles égal de 24 000 perles. Nous avons donc dans notre boîte périodique 1 200 chaînes de cellulose de 20 unités et soit 1 016 000 atomes dans la modélisation. La Figure 2.16 montre les paramètres du système utilisés dans la plupart des modélisations faites lors du projet.

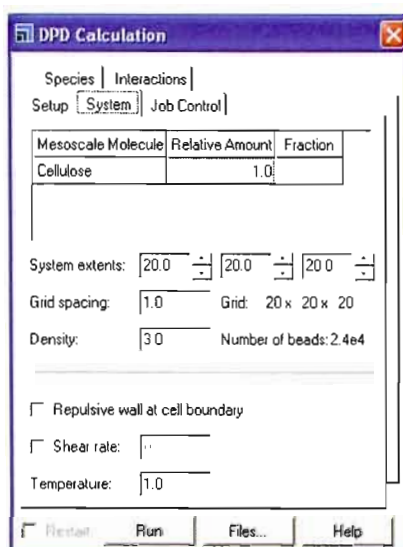


Figure 2.16 Paramètres du système utilisés dans les simulations

Nous avons pris la valeur par défaut pour le *Grid spacing* et la *Temperature* pour toutes les simulations faites lors du projet, car nous n'avons pas trouvé de différences significatives sur nos résultats préliminaires.

2.4.4.4 Les interactions *DPD* entre les composantes du modèle

Les paramètres d'interaction *DPD* ont été déterminés à partir de la solubilité des polysaccharides amorphes que l'on peut obtenir à l'aide de la méthode *Synthia*. Avec ce paramètre, on peut appliquer l'équation de Flory-Huggins pour obtenir le paramètre d'interaction entre deux polymères, et ensuite, déduire l'interaction *DPD*. Par contre, nous ne connaissons pas la valeur de la solubilité de la cellulose cristalline. Nous avons donc déterminé ce paramètre en imposant un paramètre de répulsion entre les perles dans la méthode *DPD*. Nous avons fait varier progressivement la valeur du paramètre de répulsion (a_{ij}) de 25 à 31 et nous avons noté un changement dans l'organisation de la morphologie des composantes cristalline et amorphe

qui nous a permis de déterminer le bon paramètre de répulsion à utiliser. Nous en reparlerons en détail dans la section 3.2.1.1. La Figure 2.17 montre la matrice des interactions de répulsion utilisée lors des simulations de la cellulose cristalline et amorphe.

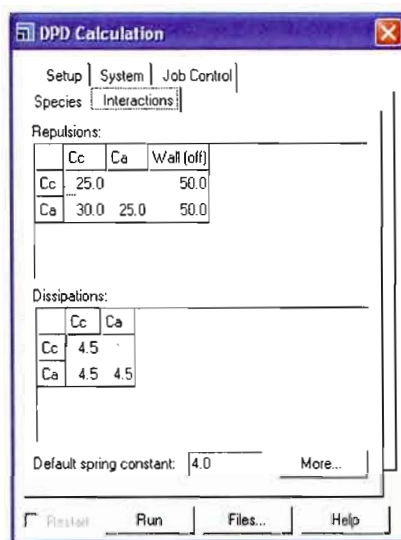


Figure 2.17 Matrice des paramètres de répulsion entre la cellulose amorphe et cristalline

Nous avons effectué des modifications sur la matrice de dissipation, mais nous n'avons pas observé de changement sur les résultats obtenus lors de ces simulations. Nous avons donc utilisé la valeur par défaut qui est de 4.5 en unité de $(mk_B T/r_c)^{1/2}$. De plus, selon Groot *et al.*, cette valeur convient le mieux dans la majeure partie des simulations, car les simulations ne sont pas très sensibles aux paramètres de dissipation [20].

Nous avons utilisé comme paramètre de solubilité de l'eau initial, celui qui est cité dans l'article de Wescott *et al.* [43], et qui est de $23 \text{ MPa}^{1/2}$. Wescott *et al.* ont observé dans leurs simulations que s'ils utilisaient le vrai paramètre de solubilité de l'eau, qui est de $47.5 \text{ MPa}^{1/2}$, ils ne pouvaient simuler un mélange du polymère d'une membrane d'acide perfluorosulfonique (PFSA) avec l'eau, peu importe la concentration, car il y avait séparation de phases dans tous les cas observés. Ces résultats ne concordaient pas avec les résultats observés en laboratoire. Ils ont donc diminué la valeur de la solubilité de l'eau afin de diminuer le paramètre de répulsion entre le polymère et l'eau. Nous débuterons donc nos essais en utilisant cette valeur

pour l'eau. Nous avons créé deux autres modèles en augmentant progressivement cette valeur, car nous observions une séparation de phase qui ne représentait pas bien la réalité.

La Figure 2.18 montre un exemple de la matrice des paramètres de répulsion utilisée dans nos modélisations.

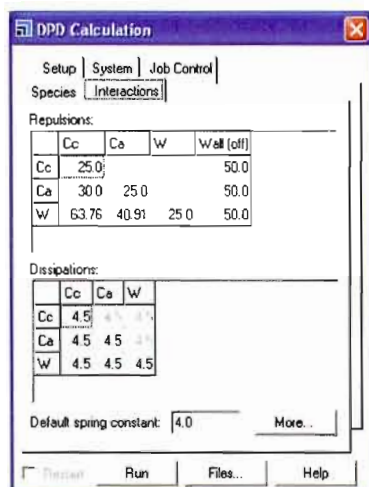


Figure 2.18 Matrice des paramètres de répulsion et de dissipation entre les différentes perles de la simulation

Lors de nos simulations, nous avons aussi fixé un angle entre les perles de cellulose cristalline à 180° et une dureté de la liaison entre les perles de 100 en unités réduites ($k_B T$). Le but est de forcer les perles cristallines dans une orientation linéaire afin de bien mimer la réalité des segments de cellulose cristalline. La valeur de 100 est arbitraire, et comme nous avons obtenu de bons résultats nous avons effectué toutes les modélisations en utilisant cette valeur. L'étude de la dureté de la liaison a été réalisée plus tard, et elle sera montrée dans une section ultérieure. La Figure 2.19 montre les contraintes d'angle et de dureté de lien imposées à la cellulose cristalline.

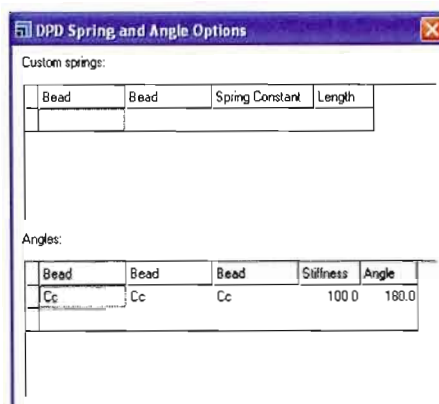


Figure 2.19 Contraintes d'angle et de dureté des liaisons utilisées dans les simulations de la cellulose cristalline

2.4.4.5 Le setup

Avec le système que nous avons déterminé à la section 2.4.4.3, nous avons fixé la longueur du calcul à 100 000 itérations, car le temps de calcul ainsi obtenu est de l'ordre d'une quinzaine d'heures, ce qui nous permet d'avoir des résultats dans un délai raisonnable. Contrairement aux méthodes conventionnelles qui arrêtent un calcul lorsque nous avons atteint un critère de convergence donné (e.g. gradient RMS dans les méthodes *ab initio*), ici le calcul continue jusqu'au bout des 100 000 itérations. L'examen des propriétés nous indique si le calcul a atteint un état stable ou si on doit le relancer. De plus, nous n'obtenions plus de changement significatif sur la structure de la cellulose avec plus d'itérations. La Figure 2.20 montre les paramètres de temps utilisés dans la plupart des modélisations du projet.

Nous avons utilisé le *Time step* par défaut. Le temps des simulations est donc de 5 000 en unités réduites *DPD* que l'on peut convertir en temps réel avec le facteur de conversion que l'on retrouvera dans la section 2.4.4.7. Le *Frame every* a été augmenté aux 10 000 itérations, afin de diminuer la taille du fichier. Le *Coordinates every* et le *Restart file every* ont été laissé par défaut. On remarque que l'estimation de la taille du fichier de la modélisation est de l'ordre de 15 Mo.

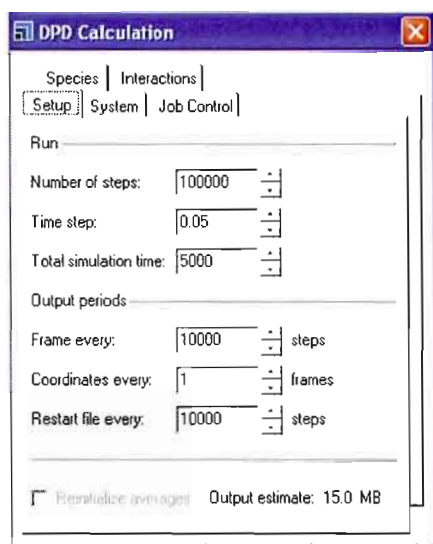


Figure 2.20 Paramètre du temps des modélisations faites lors du projet.

2.4.4.6 Contrôle de la simulation

Les simulations se sont réalisées sur l'ordinateur en parallèle de l'Institut de recherche sur l'hydrogène, IRH, de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il s'agit d'une série d'ordinateurs qui représentent 11 nœuds qui peuvent effectuer les calculs désirés. Cependant, la méthode *DPD* ne peut pas fonctionner sur plusieurs nœuds. Le processeur des nœuds est un Pentium IV de 2,4 Go avec un 1 Go de mémoire vive.

L'utilisation de l'onglet *Job Control* est simple. La Figure 2.21 montre un exemple de paramètre utilisé pour le lancement d'une simulation.

Dans la section *Gateway location*, nous sélectionnons l'adresse IP du serveur des nœuds en parallèle et nous spécifions sur quels types de queues le calcul se fera. Le système de queue permet de mettre des simulations en attendant et le choix dépend de quels modules du logiciel nous utilisons. Le reste des paramètres sont par défaut. Il est important de noter que l'accès à cette passerelle IP est protégée par un mur coupe-feu (*firewall*) et son accès est limité par usager et mot de passe.

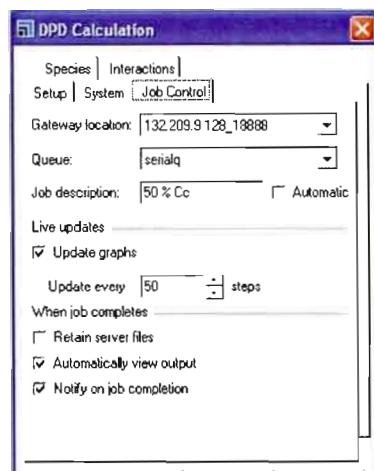


Figure 2.21 Paramètres utilisés pour le lancement de la simulation sur l'ordinateur en parallèle

2.4.4.7 Les facteurs de conversion

La méthode *DPD* étant une méthode adimensionnelle, il faut disposer de facteurs de conversion pour convertir nos résultats en unités physiques connues. On obtient toutes les propriétés *DPD* à partir de la masse (\overline{m}), du rayon critique (r_c) et de l'énergie thermique ($\overline{k_B T}$) de chaque perle, la barre au-dessus des symboles représente la valeur adimensionnelle. On retrouve les unités de la taille et de la masse de la perle dans la section 2.4.4.2. L'énergie du système est déterminée à partir de la température *DPD* qui est égale à $k_B T$ comme le montre l'équation suivante :

$$\text{Eq. 2.15} \quad E = \overline{k_B T} (k_B T)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

On déduit le temps à partir de l'énergie thermique du système et de l'énergie cinétique des perles. On peut isoler le temps de l'énergie cinétique et on obtient le facteur de conversion du temps (t) pour déplacer la perle de son diamètre :

$$\text{Eq. 2.16} \quad E = \frac{mb^2}{t^2} = k_B T \quad t = b \sqrt{\frac{m}{k_B T}}$$

Il est à noter que l'unité de la masse (m), qui est la masse moyenne des perles, doit être en kilogramme et l'unité de la taille de la perle est en mètre pour obtenir l'unité de la seconde pour le temps.

Donc pour trouver le temps de la simulation on multiplie le temps en unité *DPD* que l'on trouve dans l'onglet *Setup* par le facteur de conversion comme suit :

$$Eq. 2.17 \quad t_v = \bar{t} \cdot t$$

Où \bar{t} est le temps adimensionnel de *DPD* et t_v est le temps de la simulation.

Les unités du coefficient de diffusion sont exprimées en cm^2/s , et donc pour trouver le facteur de conversion pour la diffusion, on doit disposer d'une unité de longueur au carré divisé par le temps. Nous avons déterminé le facteur pour le coefficient diffusion à partir de la taille de la perle et du temps trouvé à l'équation 2.15. Ainsi, l'équation pour déterminer le coefficient de diffusion d'une perle est :

$$Eq. 2.18 \quad D_i = \bar{D}_i \cdot \frac{b^2}{t}$$

où D_i est le coefficient de la diffusion d'une perle i et \bar{D}_i est le coefficient diffusion en unité *DPD* que l'on obtient dans les rapports des résultats. L'unité de la taille de la perle doit être en cm et le temps en seconde pour que l'on obtienne une valeur dans les unités souhaitées.

Nous utiliserons, dans quelques-unes de nos simulations, une contrainte cisaillement pour aligner nos perles dans une direction dans la boîte périodique (Figure 2.7). Le cisaillement correspond à l'inverse du temps que prend une perle pour se déplacer de son diamètre. Nous pouvons trouver les unités réelles du cisaillement avec l'équation suivante :

$$Eq. 2.19 \quad c = \frac{\bar{c}}{t}$$

où c est le cisaillement et \bar{c} est le cisaillement en unités réduites *DPD*.

CHAPITRE 3 - Résultats et discussion

3.1 Caractérisations de la cellulose par MET

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'observation de la structure de la cellulose. Nous avons observé par microscopie électronique à transmission la cellulose provenant des différentes expériences réalisées et présentées dans la section 2.3. Le lecteur est invité à s'y référer au besoin. L'objectif principal du projet consistait à révéler des éléments de structure de la cellulose en augmentant le contraste des chaînes polymériques par l'addition de cuivre métallique. Nous présenterons les rendements des expériences, mais il est à noter que nous n'avons pas fait d'optimisation des expériences.

3.1.1 *Réduction du cuivre avec le formate*

La première expérience porte sur la réduction du formate de cuivre à partir d'une solution diffusée dans le papier et dans les fibres de cellulose, la réduction est effectuée par chauffage sous atmosphère inerte. À la sortie du four, nous avons obtenu un papier brun et des fibres de cellulose brune. Les rendements des expériences sont présentés dans le Tableau 3.1.

Les rendements de la réduction du formate de cuivre en solution diffusée dans le papier puis chauffé sous atmosphère inerte sont faibles, car le poids du Cu^0 déposé sur le papier est faible par rapport au poids du papier, c'est-à-dire de 1,1% pour la solution de formate de cuivre à 0,2499 M et de 0,3 % pour la solution de formate de cuivre à 0,1003 M. Comme la cellulose absorbe une quantité non négligeable d'eau de l'air ambiant, le poids du papier peut varier énormément. En effet, la cellulose peut adsorber jusqu'à 30 % de son poids en eau et elle ne peut être séchée à moins de 1 % d'eau sans détérioration des chaînes de cellulose. Normalement la cellulose contient de 4 à 5 % d'eau en poids [44]. Ainsi, une variation de 5 % sur le poids du papier est beaucoup plus importante que le poids du cuivre métallique dans le papier. Lorsque l'on calcule l'incertitude sur le rendement avec cette variation de 5 % sur le poids du papier (Annexe), on obtient une erreur de ± 200 %. Cet effet est plus important avec

les fibres de cellulose, car d'une part les fibres de cellulose ont une plus grande surface de contact avec l'air que le papier, donc absorbe plus d'eau et d'autre part, le poids des fibres initiales est plus grand que le poids du papier ce qui donne une variation plus important du poids. De plus, lors de la filtration des solutions, nous avons perdu une certaine quantité de fibres qui sont restées collées au papier filtre. Nous avons récupéré en moyenne un poids sec de 0,0146 g de fibres et de formate de cuivre collé au papier filtre. La combinaison des pertes de fibres et de la variation du poids des fibres avec l'humidité de l'air explique les rendements négatifs du Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Rendement (R) de la réduction du formate de cuivre par chauffage sous atmosphère inerte sur le papier et sur les fibres de cellulose

Support	Solution $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ $\pm 0,0002\text{M}$		Poids du support sec $\pm 0,0001\text{g}$	Poids du support Mouillé $\pm 0,0001\text{g}$	Densité solution $\pm 0,01 \text{ g/mL}$	Poids théorique Cu^0 $\pm 0,00003\text{g}$	Poids du support + Cu^0 mesuré $\pm 0,0001\text{g}$	Poids du Cu^0 déduit $\pm 0,0001\text{g}$	R $\pm 3\%$
Papier	0,2499	1	0,1625	0,3932	1,04	0,00354	0,1647	0,0022	62
		2	0,1474	0,3779	1,04	0,00353	0,1487	0,0013	37
Papier	0,1003	1	0,1666	0,4041	1,02	0,00149	0,1673	0,0007	47
		2	0,1453	0,3475	1,02	0,00127	0,1457	0,0004	32
Fibre	0,2499	1	0,3941	0,7941	1,04	0,00613	0,3654	-0,0287	-468
		2	0,3941	0,7093	1,04	0,00483	0,366	-0,0281	-582
Fibre	0,1003	1	0,3974	0,8252	1,02	0,00268	0,3697	-0,0277	-1033
		2	0,3996	0,7594	1,02	0,00228	0,3226	-0,0770	-3413

Nous devons faire des coupes au microtome sur le papier contenant du cuivre métallique pour l'observer au MET. Cette étape s'est révélée difficile à faire à cause de la présence de cuivre métallique et de fibres de verre dans le papier initial. Donc, nous n'avons pas obtenu des coupes suffisamment minces de ce papier pour observer une image claire de la structure par MET.

L'expérience sur les fibres de cellulose Aldrich nous permet d'obtenir des images de la cellulose avec un dépôt de cuivre en surface. La Figure 3.1 montre le cuivre déposé à la surface de la cellulose.

On observe des tâches foncées de cuivre métallique sur la cellulose. La distribution n'est pas uniforme et on observe une taille moyenne de $206 \pm 71 \text{ nm}$ pour les particules de cuivre à la surface des fibres de cellulose. Sur les images de la Figure 3.1, le cuivre ne permet pas de

relevé la présence des chaînes polymériques dans la cellulose. Afin d'obtenir plus de détail sur la structure de la cellulose, on doit contrôler la distribution du cuivre dans celle-ci et c'est pourquoi nous avons changé la méthode d'imprégnation au formate pour une méthode permettant de distribuer le cuivre plus uniformément dans la cellulose.



Figure 3.1 Imprégnation de la fibre de cellulose avec le formate de cuivre et réduction du cuivre par chauffage au four à 200°C sous atmosphère inerte. En haut, solution diluée (0,1 M) et en bas solution concentrée (0,25 M).)

Nous avons effectué des essais en solubilisant la cellulose avec l'hydroxyde de cupriéthylènediamine ce qui nous a permis d'une part, de briser la structure cristalline de la cellulose et d'autre part, d'associer en moyenne un cation cuivrique par unité glucose de la cellulose. À partir de cette cellulose en solution, nous avons tenté de changer le contre ion OH^- du complexe cupriéthylènediamine pour un contre ion formate. Toutefois, l'ajout d'acide formique a conduit principalement à la protonation de la cellulose anionique suivi de sa précipitation et à la formation du formate de cupriéthylènediamine soluble dans le méthanol. L'addition d'acide formique n'a pas permis de se rendre à un dépôt de cuivre métallique sur la cellulose. Nous avons donc essayé d'autres méthodes de réduction du cuivre en milieu basique.

3.1.2 Réduction du cuivre dans l'éthylène glycol

L'hydroxyde de cupriéthylènediamine est soluble dans l'éthylène glycol. Lorsque la solution basique est chauffée sous atmosphère inerte, il y a formation de petites particules de cuivre métallique avec un rendement de 83 %. Le diamètre moyen des particules de cuivre métallique est de 46 ± 15 nm. La Figure 3.2 montre les micrographies des particules de cuivre obtenues à deux grossissements différents.

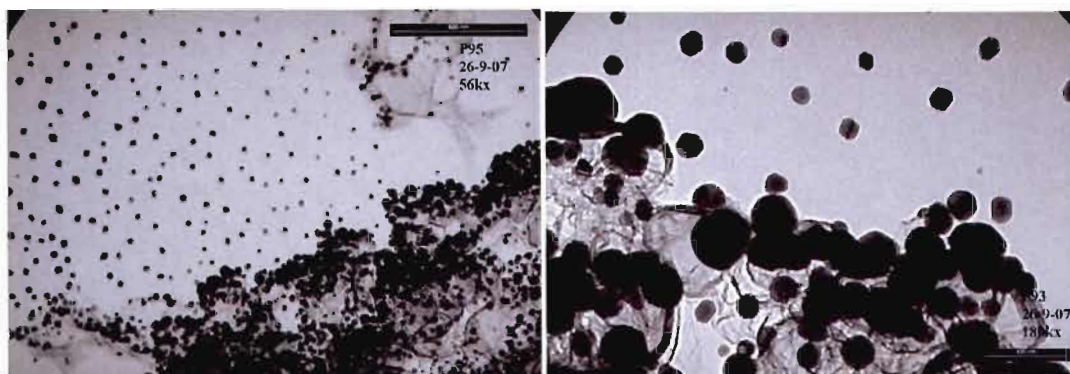


Figure 3.2 Particules de cuivre métallique obtenues par réduction avec l'éthylène glycol en milieu basique à partir de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine

L'amidon devient très soluble dans l'eau à 25°C (il est normalement sous forme de gel) lorsqu'on ajoute une mole d'hydroxyde de cupriéthylènediamine par unité glucose de l'amidon. Cette solution aqueuse est facile à disperser dans l'éthylène glycol basique. Le chauffage sous atmosphère inerte conduit dans un premier temps à la distillation de l'eau, puis à la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique lorsque la température de la solution augmente au dessus de 130°C. Cette transformation est facile à observer puisque la coloration mauve intense de la solution passe au brun rouille à partir de 130°C. Le solide brun est récupéré par centrifugation avec un rendement de 94 %. Le solide brun est constitué de gros agrégats de particules de cuivre associés à l'amidon tel que le montre les micrographies de la Figure 3.3. La taille des agrégats est de 154 ± 74 nm et ils sont constitués de petites particules de cuivre de 13 ± 7 nm. Aucune analyse de type XPS n'ayant été effectuée, nous ne pouvons que conjecturer sur la nature exacte de leur composition chimique.

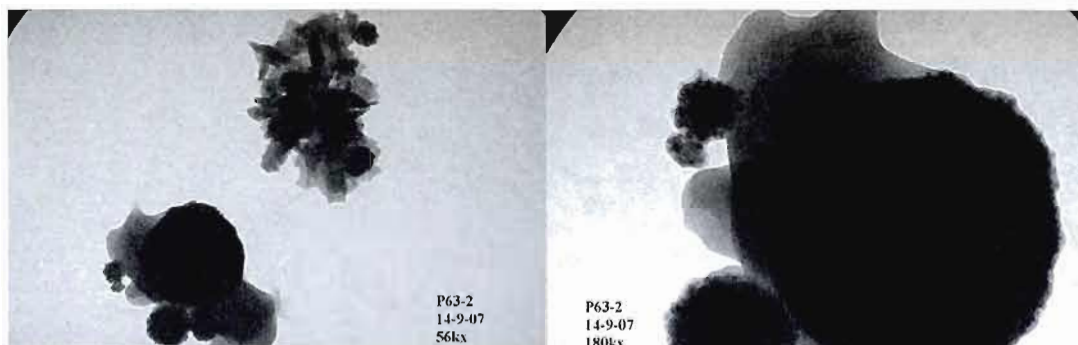


Figure 3.3 Agrégats de cuivre métallique et d'amidon obtenus par réduction avec l'éthylène glycol basique à partir du cupriéthylènediamine associé à l'amidon

La cellulose passe en solution dans l'eau en présence d'un excès de $\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$. En effet, il est nécessaire d'ajouter une proportion de 2,5 moles d'hydroxyde de cupriéthylènediamine par mole de glucose de la cellulose pour dissoudre complètement la cellulose en fibre de Aldrich. L'addition de la solution aqueuse de cellulose et d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à l'éthylène glycol conduit à une précipitation partielle de la cellulose. La précipitation de la cellulose augmente lorsque le glycol atteint une température de 100°C et que l'eau commence à distiller. Le chauffage sous atmosphère inerte au dessus de 130°C conduit à la formation de très gros agrégats de cuivre et de cellulose. Le précipité récupéré avec un rendement de 98 % après lavage au méthanol est constitué principalement d'agrégats de cuivre et de cellulose séparés les uns des autres. Les particules de solides hétérogènes récupérées dans cette expérience n'ont pas été observées par microscopie électronique à transmission puisqu'elles sont trop grosses et dures pour être réduites en particules de taille observable.

La réduction des ions de cuivre par l'éthylène glycol en milieu basique ne permet pas d'obtenir des particules de cuivre uniformément dispersées dans la cellulose ou d'observer les chaînes polymériques de la cellulose.

3.1.3 Réduction du cuivre avec l'hydrazine

Nous avons réalisé plusieurs expériences en utilisant l'hydrazine comme réducteur pour réduire les ions cuivriques en cuivre métallique. Des expériences de réduction avec l'hydrazine ont été réalisées dans différentes conditions sur l'hydroxyde de cupriéthylènediamine seul,

sur l'amidon associé à ce complexe et sur la cellulose dissoute avec un excès de complexe. Le Tableau 3.2 montre les rendements expérimentaux des différentes expériences réalisées avec l'hydrazine.

Tableau 3.2 Rendements expérimentaux obtenus pour les différentes expériences réalisées avec l'hydrazine comme réducteur.

Expérience	Poids mesuré ± 0,01 g	Poids théorique ± 0,01 g	Rendement ± 3 %
Hydroxyde de cupriéthylènediamine seul réduit dans l'eau	0,29	0,32	91
Hydroxyde de cupriéthylènediamine seul réduit dans l'éthylène glycol	0,13	0,16	81
Hydroxyde de cupriéthylènediamine seul réduit dans l'éthylène glycol et avec le bain à ultrason	0,16	0,16	100
Hydroxyde de cupriéthylènediamine-amidon réduit dans l'eau	0,88	1,13	78
Hydroxyde de cupriéthylènediamine-amidon réduit dans l'éthylène glycol et avec le bain à ultrason	0,49	0,53	92
Hydroxyde de cupriéthylènediamine-cellulose réduit dans l'eau et avec le bain à ultrason	0,41	0,64	63
Hydroxyde de cupriéthylènediamine-cellulose réduit dans l'éthylène glycol et avec le bain à ultrason	0,34	0,45	76
Hydroxyde de cupriéthylènediamine-cellulose précipité dans MeOH, dispersé dans le méthanol avec le bain à ultrason et réduit	0,29	0,32	91

L'hydrazine est un réducteur puissant en milieu basique. Son potentiel redox est de -1,16 V SHE, il réduit facilement les ions cuivriques en cuivre métallique à 25°C ($E^0 = 0,34$ V SHE) [45].

Lorsque l'hydroxyde de cupriéthylènediamine en solution aqueuse est réduit par l'hydrazine il se forme des agrégats de cuivre mal définis de taille très variable tel que démontré dans les micrographies de la Figure 3.4. Ces micrographies sont représentatives des particules de cuivre réduites par l'hydrazine dans l'eau. La taille des agrégats est estimée de 277 ± 52 nm. En périphérie des agrégats, on observe des petites particules de cuivre de plusieurs tailles, elles varient de 6 nm à 37 nm. On peut voir ces particules sur la micrographie de droite de la Figure 3.4.

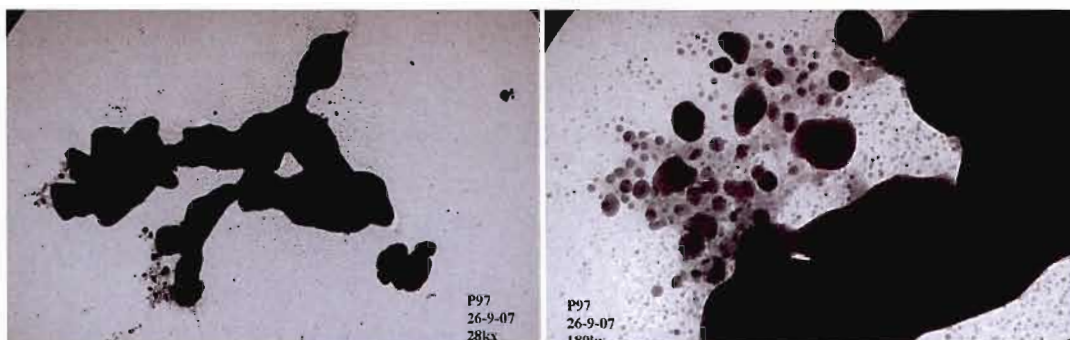


Figure 3.4 Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine en milieu aqueux de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine

Lorsqu'une solution de $\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$ dans l'éthylène glycol est réduite par l'hydrazine la taille des particules de cuivre métallique est beaucoup plus uniforme. Ces particules s'unissent pour former des agrégats bien définis, tel que nous pouvons le voir à la Figure 3.5. La taille moyenne mesurée pour les agrégats est de 345 ± 81 nm et les petites particules de l'image de droite (Figure 3.5) sont de 9 ± 2 nm.

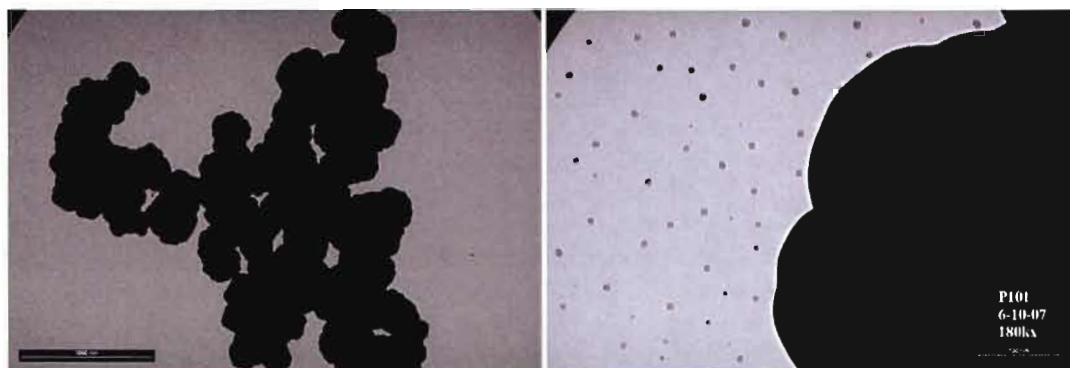


Figure 3.5 Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine dans l'éthylène glycol de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine

Lorsque cette solution dans l'éthylène glycol est réduite avec une agitation au bain ultrasonique les particules de cuivre sont plus petites (4 ± 1 nm) et les agrégats, de taille moyenne 82 ± 24 nm, sont moins compacts que ceux obtenus sans agitation ultrasonique. La Figure 3.6 montre les particules de cuivre obtenues dans l'éthylène glycol avec une agitation ultrasonique.

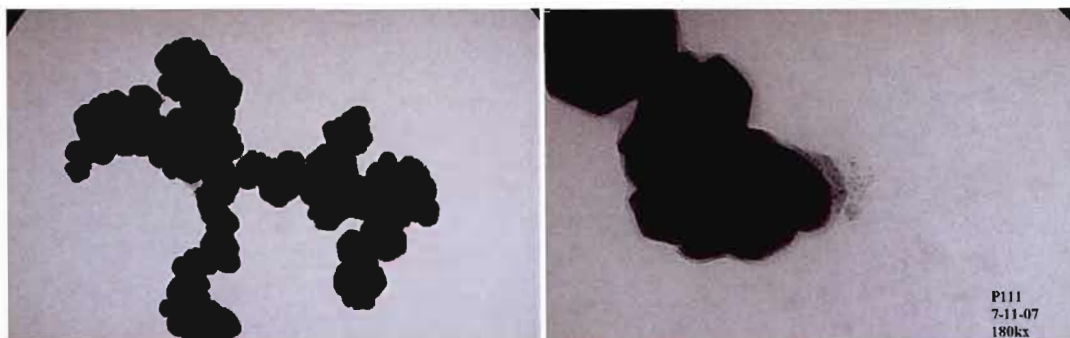


Figure 3.6 Agrégats de cuivre métallique obtenus par réduction avec l'hydrazine dans l'éthylène glycol de l'hydroxyde de cupriéthylènediamine avec une agitation ultrasonique

La solution aqueuse d'amidon et d'hydroxyde de cupriéthylènediamine réduite à l'hydrazine sans agitation ultrasonique donne des structures amorphes d'amidon auxquelles sont associés des particules de cuivre mal définies de taille moyenne de 17 ± 10 nm. La Figure 3.7 présente deux micrographies de ces structures à deux grossissements différents.

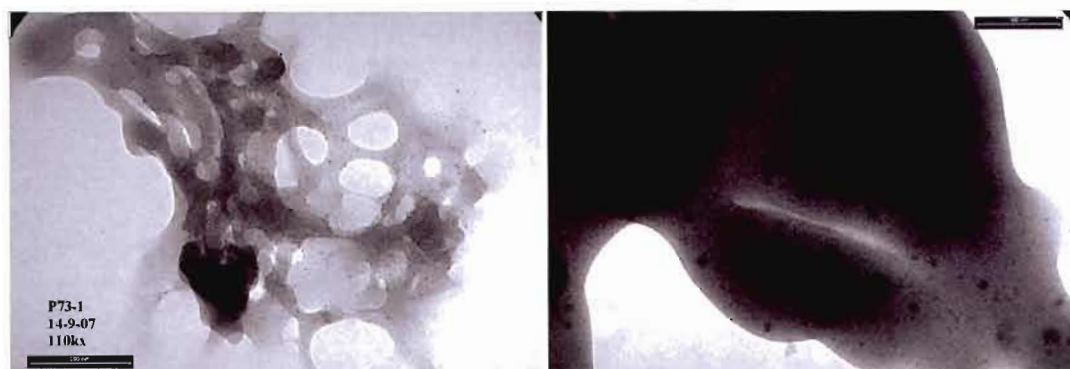


Figure 3.7 Matrice amorphe d'amidon associé avec du cuivre métallique obtenue par réduction à l'hydrazine en milieu aqueux à partir de la solution de cupriéthylènediamine associé à l'amidon

Lorsque la solution aqueuse d'amidon et de $\text{Cu(en)}_2(\text{OH})_2$ est ajoutée à de l'éthylène glycol et réduite au bain ultrasonique, nous obtenons des structures amorphes d'amidon plus ouvertes auxquelles sont associés des particules de cuivre mieux définies. La Figure 3.8 présente deux micrographies des structures obtenues après la dispersion dans l'éthylène glycol et la réduction à l'hydrazine du cuivre avec agitation au bain ultrason. On observe deux tailles de parti-

cules sur la Figure 3.8, une taille de particules plus grosses de 27 ± 5 nm et une taille de particule plus petites de 4 ± 1 nm.

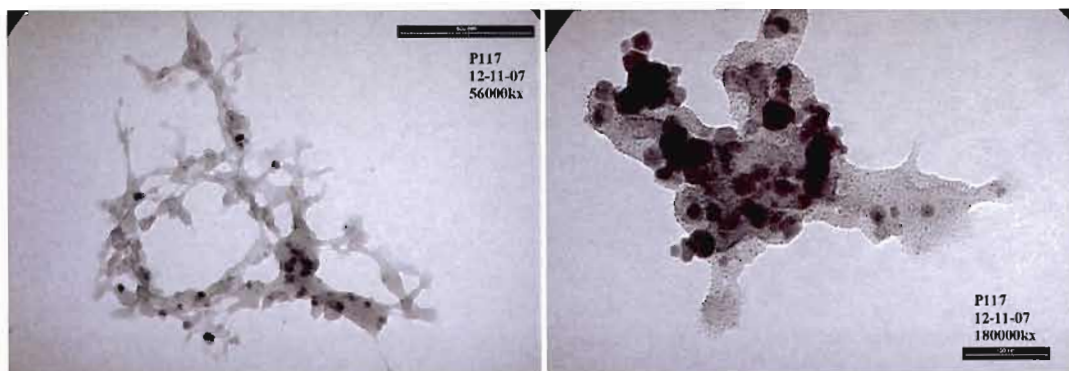


Figure 3.8 Matrice amorphe d'amidon associé avec du cuivre métallique obtenue par réduction à l'hydrazine dans l'éthylène glycol après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine associé à l'amidon dans le bain ultrasonique

La solution aqueuse de la cellulose et d'hydroxyde de cupriéthylènediamine réduite à l'hydrazine avec agitation ultrasonique donne une structure amorphe ouverte à laquelle des gros agrégats de cuivre sont associées. La Figure 3.9 montre deux micrographies à deux grossissements différents obtenus à partir de la réduction à l'hydrazine de la solution de cellulose associée au cupriéthylènediamine en milieu aqueux dispersé avec le bain ultrason. On observe, sur la Figure 3.9, une taille moyenne d'agrégats de 291 ± 141 nm qui sont constitué de plus petites particules de cuivre de 19 ± 5 nm.

L'addition de la solution de cellulose associée au cupriéthylènediamine dans l'éthylène glycol conduit à une précipitation partielle de la cellulose. La coloration intense de la solution ne permet pas de voir les particules de cellulose dispersées dans la solution, mais on observe des particules qui flottent à la surface de la solution. Le complexe de cuivre associé à la cellulose en solution ou en suspension dans l'éthylène glycol à tout de même été réduit avec l'hydrazine, car la viscosité élevé de ce solvant permet de limiter l'agglomération des particules de cuivre. L'addition de la solution aqueuse a été effectuée dans le bain à ultrason pour favoriser une dispersion plus uniforme de la cellulose. La Figure 3.10 montre les micrographies de la réduction avec l'hydrazine du cupriéthylènediamine associé à la cellulose en cuivre métallique dans l'éthylène glycol avec l'agitation ultrasonique.

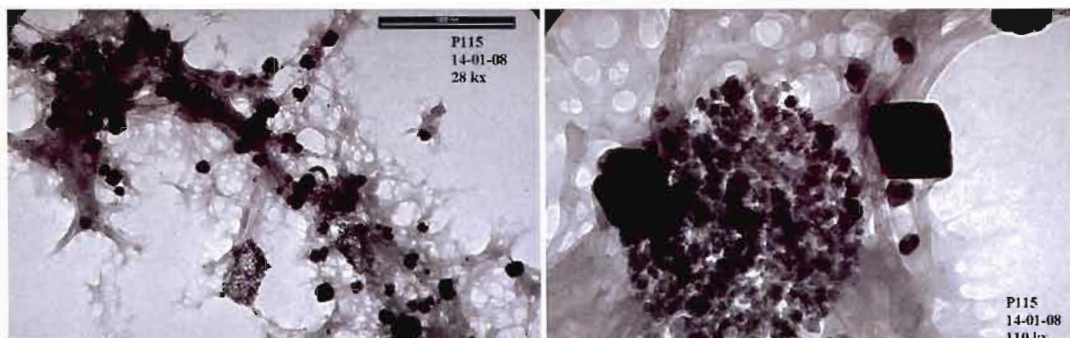


Figure 3.9 Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose obtenu par réduction à l'hydrazine en milieu aqueux après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine-cellulose dans le bain ultrasonique

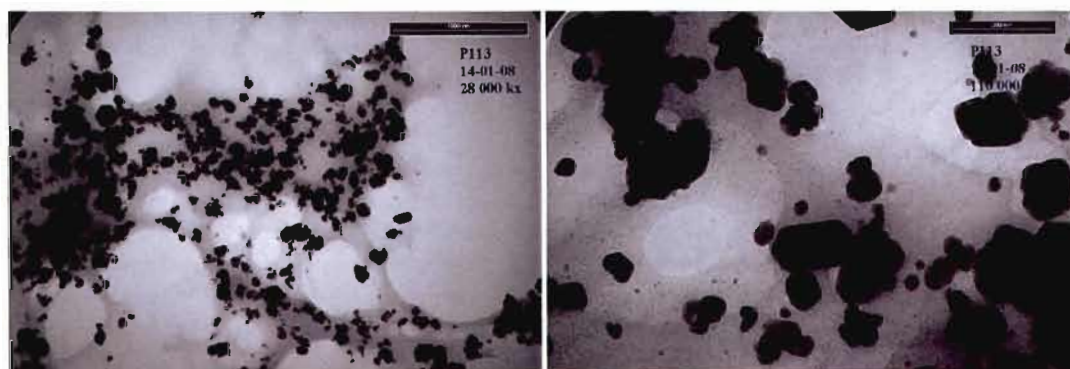


Figure 3.10 Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose obtenu par réduction à l'hydrazine dans l'éthylène glycol après avoir dispersé la solution de cupriéthylènediamine-cellulose dans le bain ultrasonique

Nous obtenons sur la micrographie de gauche (de la Figure 3.10) une taille moyenne de particules de cuivre de 118 ± 43 nm et sur l'image de droite (de la Figure 3.10), à un plus fort grossissement, on voit des très petites particules de cuivre, de 4 ± 1 nm, dispersées dans la matrice de cellulose lorsque la réduction est effectuée dans l'éthylène glycol. Ainsi, la réduction dans l'éthylène glycol permet de fixer une partie du cuivre dans la cellulose et conduit à des particules métalliques plus petites.

Il est nécessaire d'utiliser un excès d'hydroxyde de cupriéthylènediamine pour dissoudre les fibres de cellulose dans l'eau. Le complexe de cuivre excédentaire en solution génère des particules de cuivre métalliques indépendantes qui s'ajoutent aux particules de cuivre asso-

ciées à la cellulose. Une façon d'éliminer les particules de cuivre provenant du complexe de cuivre en solution consiste à précipiter sélectivement la cellulose associée au complexe de cuivre par addition de méthanol. En effet, l'addition de la solution de cellulose et d'hydroxyde cupriéthylènediamine à du méthanol conduit à la formation d'un précipité bleu de fibres de cellulose, l'excès d'hydroxyde de cuivre complexé reste en solution dans le méthanol. Après lavage au méthanol, les fibres de cellulose associées au complexe sont dispersées et réduites avec l'hydrazine au bain ultrasonique. La Figure 3.11 présente une micrographie de la cellulose complexée et précipitée au méthanol et réduite avec l'hydrazine dans le bain ultrasonique. Cette cellulose contient peu d'agrégats de particules de cuivre et contient une multitude de petites particules de cuivre de 4 ± 1 nm uniformément distribuées dans la matrice de la cellulose.

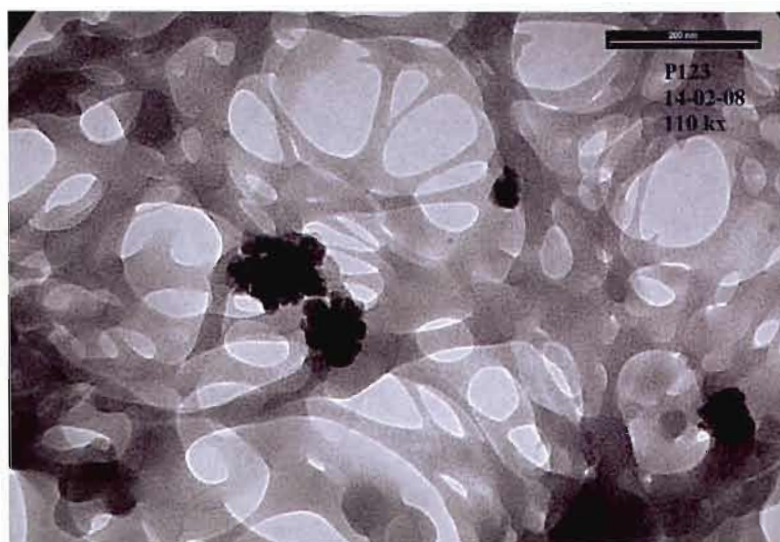


Figure 3.11 Cuivre métallique associé à la matrice de cellulose. Le cupriéthylènediamine-cellulose fut d'abord précipité dans le méthano, dispersé dans le méthanol avec le bain ultrasonique et réduit à l'hydrazine.

Nous pensons que la précipitation de la cellulose associée au complexe de cuivre conduirait à la formation de particules de cuivre métallique de taille presque atomique et permettrait l'observation des chaînes polymériques de la cellulose. Mais il semblerait que le complexe de cupriéthylènediamine garde une certaine mobilité dans le solide au moment de la réduction

par l'hydrazine car la taille moyenne des particules de cuivre observée, de 4 ± 1 nm, est très supérieure au diamètre atomique de 0,256 nm du cuivre métallique.

La cellulose associée à l'hydroxyde de cupriéthylènediamine précipitée dans le méthanol a été dispersée dans le méthanol à nouveau, puis une solution méthanolique de nitrate de cuivre hexahydraté a été ajoutée à la cellulose en suspension. Un équivalent d'ion de cuivre hexahydraté par unité glucose de la cellulose est ajouté à la dispersion dans le méthanol. L'objectif de cette expérience était de remplacer les ions cuivre complexés à l'éthylènediamine par des ions cuivre hexahydraté. Les ions cuivre hexahydraté sont beaucoup moins solubles que les ions cuivre complexés et ils devraient aussi être beaucoup moins mobiles sur la cellulose que les ions cuivre complexés avec l'éthylènediamine.

L'observation de cette cellulose par microscopie électronique révèle à peine quelques petites particules de cuivre (voir la Figure 3.12).

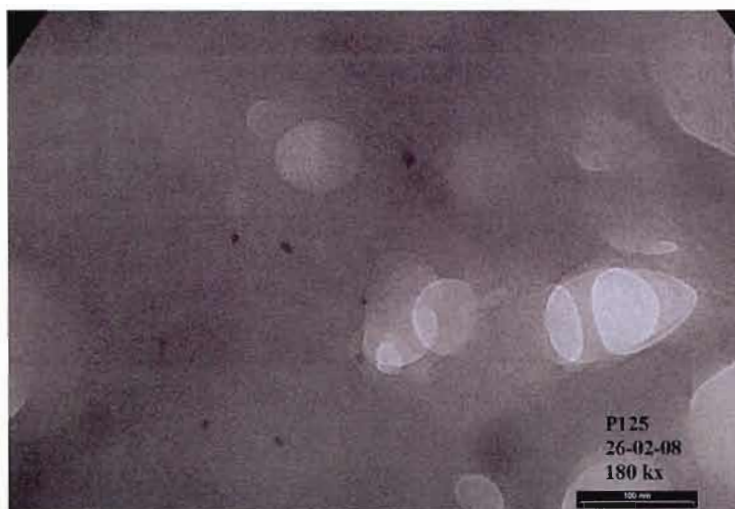


Figure 3.12 Échange des ions cuivre complexés à l'éthylènediamine pour des ions cuivre hexahydratés, suivi de la réduction à l'hydrazine dans le méthanol et de la dispersion dans le bain à ultrason.

La couleur blanche avec une légère teinte de brun de cette cellulose indique aussi que la fixation du cuivre n'a pas fonctionné puisque les autres celluloses donnaient toutes des solides bruns après réduction.

La méthode de réduction à l'hydrazine n'a pas permis à ce jour de recouvrir avec un film de cuivre métallique les chaînes polymériques de la cellulose.

Nous reviendrons sur les avenues futures pour pouvoir effectuer un marquage efficace du cuivre sur la cellulose dans la section portant sur les travaux futurs dans la conclusion.

3.1.4 Analyse ICP-ES

Nous avons analysé par ICP le cuivre présent dans la cellulose, tel que décrit à la section 2.3.4. Le Tableau 3.3 montre l'analyse ICP du cuivre dans la cellulose.

Tableau 3.3 Analyse ICP du cuivre dans la cellulose

essai	Concentration de cuivre, ± 0,5 mg/L	Masse de cuivre obtenue, ± 0,03 mg	Masse de cellulose, ± 0,1 mg	Nombre de glucoses par cuivre
1	234,2	23,42	306,0	5,1
2	197,3	19,73	156,0	6,2

Nous obtenons le nombre de glucoses par cuivre en divisant le nombre de moles de monomère glucose de la cellulose initiale par le nombre de moles de cuivre obtenu par l'analyse ICP. Ainsi, nous obtenons en moyenne 5,7 glucoses pour un cuivre. Ces résultats concordent avec les résultats de la section 3.1.3, car nous observons des particules de cuivre dans une matrice de cellulose ou d'amidon plutôt que d'obtenir un film de cuivre qui recouvre les chaînes polymériques.

3.1.5 Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose

L'oxydation des alcools primaires de la cellulose en milieu alcalin permet d'obtenir des microfibrilles de cellulose de taille presque nanométrique. Plusieurs activités de recherche au Centre intégré en pâtes et papiers portent sur les nanofibrilles de cellulose obtenues par oxydation au TEMPO.

Dans la réaction d'oxydation, le 4-acétamido-TEMPO et le bromure de sodium sont utilisés en quantité catalytique, car la réaction est cyclique. La Figure 3.13 montre les cycles de formation des différents réactifs impliqués dans la réaction.

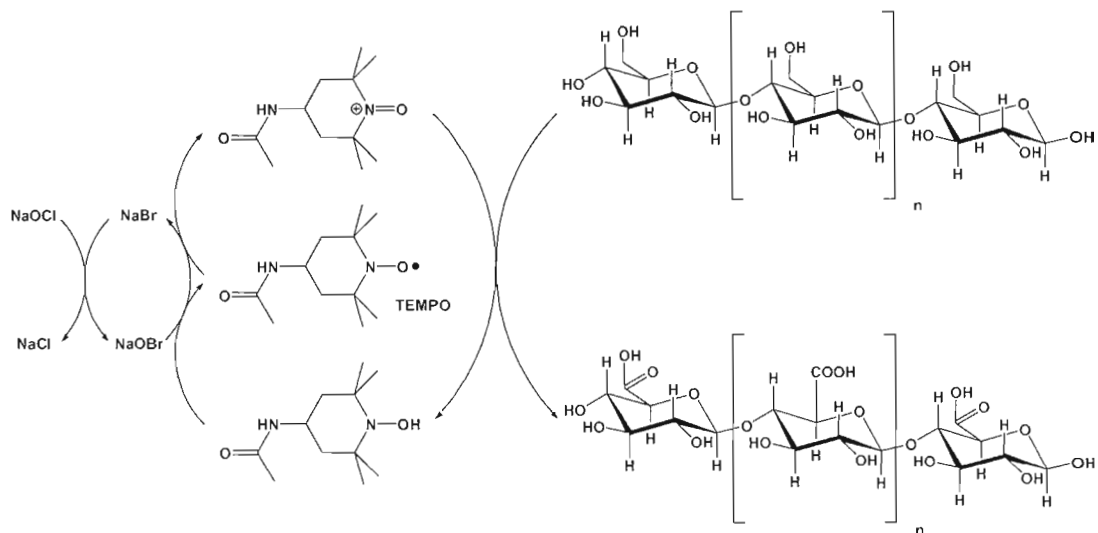
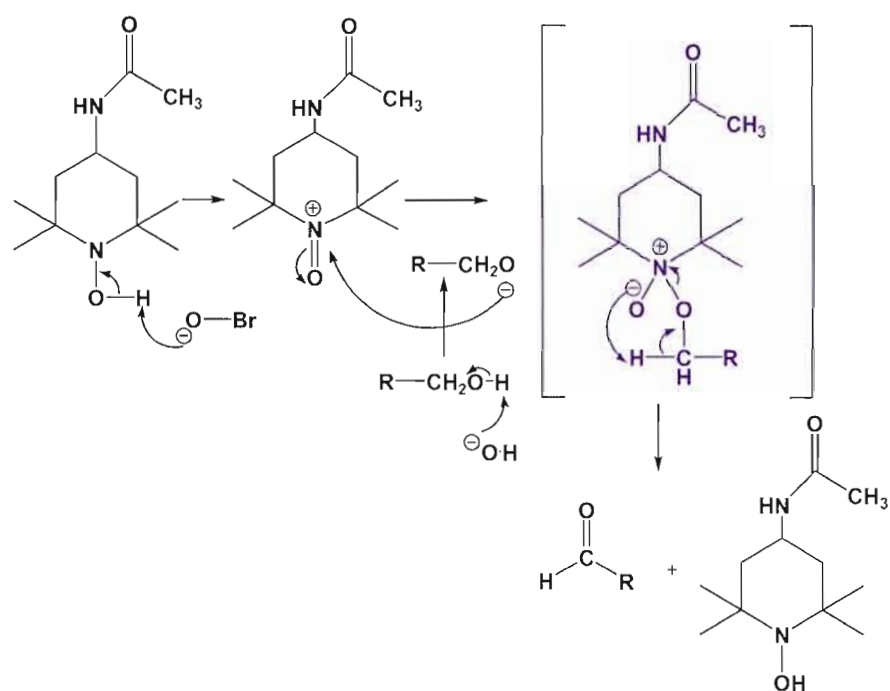


Figure 3.13 Réaction d'oxydation des groupements alcools primaires à l'aide du 4-acétamido-TEMPO

Seul, l'hypochlorite sodium est consommé lors de la transformation de la cellulose en carboxycellulose. La réaction d'oxydation de la cellulose se fait en deux étapes. L'alcool primaire est oxydé en aldéhyde et celui-ci est oxydé en acide carboxylique. La Figure 3.14 montre le mécanisme des deux étapes de la réaction.

Nous avons récupéré la cellulose par centrifugation plutôt que par filtration, car la cellulose que nous utilisons est de plus petite taille qu'une fibre normale et elle bouchait le papier filtre. On se rencontre que la réaction a fonctionné, car les nanofibres de cellulose forme un gel dans l'eau.

Étape 1



Étape 2

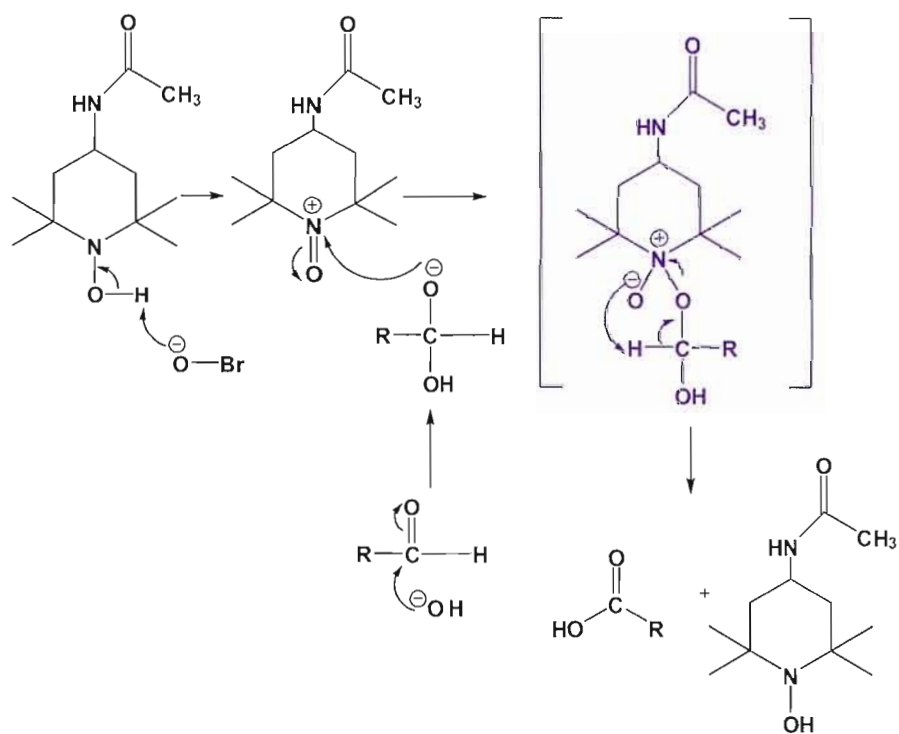


Figure 3.14

Mécanisme de la réaction en deux étapes de l'oxydation de l'alcool primaire en acide carboxylique

Nous avons titré les acides carboxyliques des fibres initiales de la cellulose et des fibres de la cellulose oxydée par titrage conductimétrique standard TAPPI T 237-om-93. Pour la cellulose vierge de Aldrich nous obtenons 0,017 mmol d'acide carboxylique par gramme de fibres et une fois cette cellulose oxydée avec le 4-acétamido-TEMPO nous mesurons 1,011 mmol/g. Avec cette valeur, nous devrions être en mesure d'observer des nanofibres par microscopie électronique si l'on se fit à l'article de Saito *et al.* [38], car ils obtiennent des micrographies d'agglomération de nanofibres à partir d'une cellulose oxydée contenant 0,9 mmol/g de carboxylate.

Lors de la réduction de taille, nous avons obtenu une suspension trouble où il est encore possible d'observer quelques grosses fibres en suspension. La centrifugation à 10 000 RPM permet de séparer les microfibrilles et les nanofibres de cellulose des fibres dont la taille n'a pas été réduite. La réduction de taille des fibres n'est jamais complète, même si l'on agite plus longtemps dans le mélangeur, on observe toujours un léger dépôt au fond de l'éprouvette lors de la centrifugation. Nous avons observé les nanofibres présentes dans la solution trouble centrifugée par microscopie électronique à transmission. La Figure 3.15 montre l'image des nanofibres obtenues.

Les images présentent deux régions d'un même échantillon et les nanofibres apparaissent sous la forme de tiges rigides. Les zones plus foncées correspondent à des zones plus concentrées en acétate d'uranyle utilisé pour augmenter le contraste entre les nanofibres. On peut constater que les tiges sont relativement droites, sans doute à cause de la linéarité des chaînes cellulosiques. Nous avons mesuré un diamètre moyen de 5 ± 1 nm et une longueur de 302 ± 52 nm pour les nanofibres observés sur la Figure 3.15 ce qui concorde avec les résultats de la littérature [38]. Nous pouvons calculer, avec la taille de 0,516 nm du monomère glucose de la cellulose et nous obtenons 10 monomères de diamètre et 586 monomères de long pour nos nanofibres.

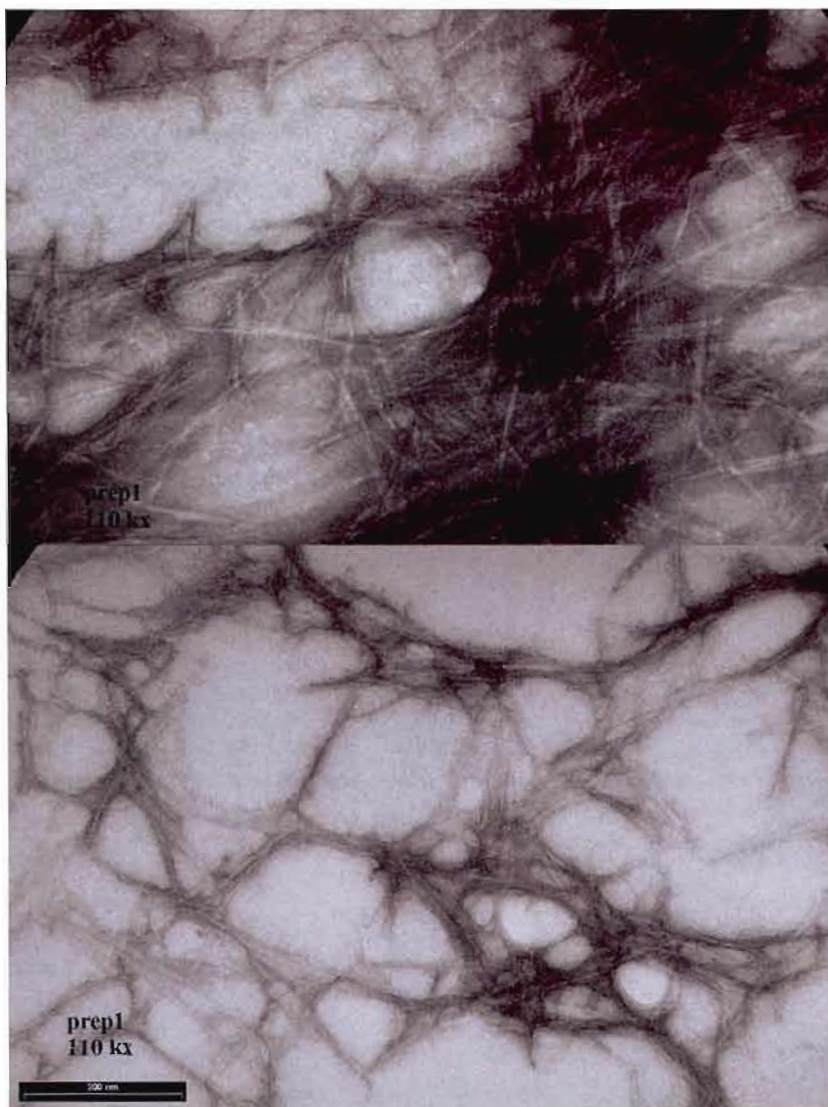


Figure 3.15 Oxydation des groupements alcools primaires de la cellulose avec le 4-acétamido-TEMPO

3.2 Modélisation

Dans la section 3.2, nous montrerons les différentes étapes de développement de la méthode de modélisation mésoscale et du modèle de la cellulose. Nous avons fixé quelques paramètres initiaux avant de débiter les simulations et il est bon de les rappeler ici. Premièrement, la taille du polymère est fixée à 20 perles pour un degré de polymérisation de 80. La taille de la

boîte est de 20, en unités réduites *DPD*, de côté, i.e. suffisamment grande pour avoir le polymère de cellulose linéaire. La densité des perles est de 3 en unités réduites *DPD*. Nous imposons des contraintes d'angle de 180° entre les perles de la cellulose cristalline et une rigidité de 100 en unités réduites ($k_B T$) pour le lien entre les perles cristallines. Le paramètre de dissipation est laissé par défaut à 4,5 en unités réduites *DPD*. Nous simulons 100 000 itérations pour un temps de 5 000 en unité *DPD*.

3.2.1 Morphologie

3.2.1.1 Détermination du paramètre de répulsion entre Cc et Ca

Dans cette section, nous voulons déterminer le paramètre de répulsion entre les perles des parties cristalline et amorphe. Nous avons déterminé ce paramètre avec un polymère de cellulose qui contient 7 perles cristallines et 13 perles amorphes, donc un pourcentage de 35 % de cellulose cristalline. Nous avons imposé aux modèles un paramètre de répulsion entre les perles de cellulose cristalline et les perles de cellulose amorphe que l'on incrémente de 1 à partir de 25 jusqu'à 31 en unités réduites. La Figure 3.16 montre la séparation des deux composantes en deux zones distinguées à partir d'une valeur de 29.

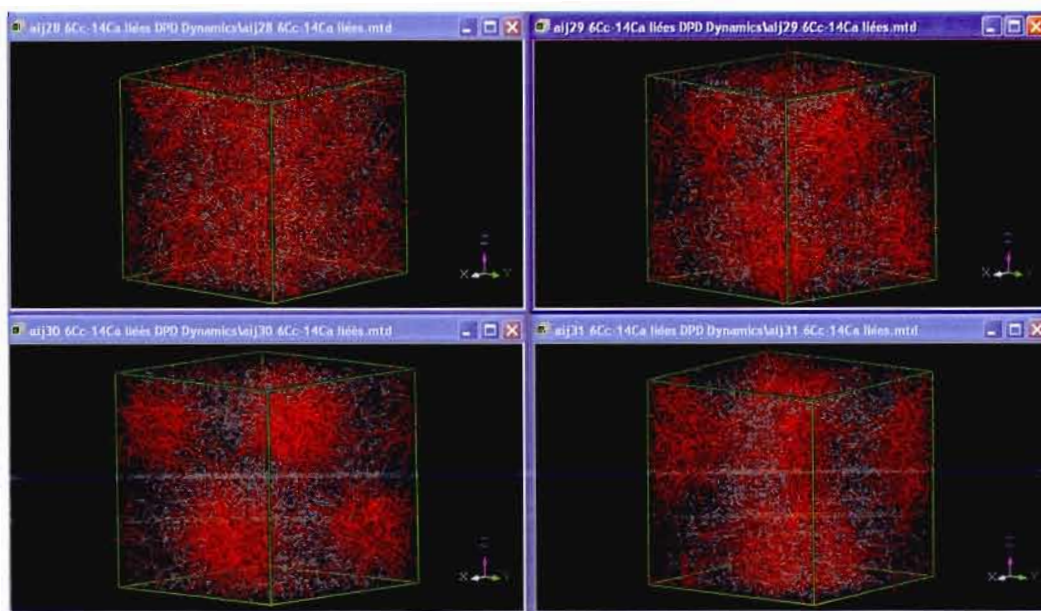


Figure 3.16 Détermination du paramètre de répulsion entre les perles cristallines (rouge) et amorphes (gris)

La cellulose amorphe est représentée par la couleur grise, et la cellulose cristalline par la couleur rouge. On peut constater qu'à $a_{ij} = 28$ (Figure 3.16 en haut à gauche) les deux composantes ne sont pas séparées, nous avons un mélange homogène des deux composantes, car le paramètre de répulsion entre les perles n'est pas assez grand. À partir de $a_{ij} = 29$ (Figure 3.16 en haut à droite), les deux parties commencent à se séparer en micelles contenant la partie cristalline. Par contre, la distinction des deux parties est beaucoup mieux définie à partir d'un a_{ij} de 30-31. Nous avons choisi la valeur de $a_{ij} = 30$ (Figure 3.16 en bas à gauche) comme le paramètre de répulsion entre nos perles cristallines et amorphes, car nous obtenons une bonne séparation entre les perles, et comme il est mentionné dans l'article de Wescott *et al.*, il est important d'avoir un paramètre de répulsion qui n'est pas trop grand entre les composantes pour ne pas perdre la sensibilité du modèle. On peut remarquer sur la Figure 3.16, la linéarité des chaînes de cellulose cristalline due aux contraintes imposées. Par contre, les chaînes ne sont pas toutes alignées dans la même direction, comme c'est le cas expérimentalement. En effet, on connaît des structures cristallines de la cellulose au niveau moléculaire, telles que la cellulose I et la cellulose II, où les chaînes sont orientées et empilées dans une direction préférentielle [46]. Nous chercherons, dans une section ultérieure, à aligner les perles pour nous rapprocher de la réalité observée.

Nous pouvons maintenant déduire le paramètre de solubilité de la cellulose cristalline en utilisant les équations Eq. 2.9 et Eq. 2.11, car nous connaissons la valeur de la solubilité de la cellulose amorphe de $34,81 \text{ MPa}^{1/2}$. Le Tableau 3.4 montre les valeurs calculées pour les différents paramètres.

Tableau 3.4 Paramètre de solubilité déduit des modélisations

Interaction				
Paramètre de répulsion (a_{ij})	28	29	30	31
Paramètre d'interaction de Flory-Huggins	0,858	1,14	1,42	1,72
Paramètre de solubilité de van Krevelen ($\text{MPa}^{1/2}$) Cc	39,2	38,8	40,4	41,0
Paramètre de solubilité de van Krevelen ($\text{MPa}^{1/2}$) Ca	34,8	34,8	34,8	34,8

Le paramètre théorique de la solubilité de la cellulose cristalline est de $40,4 \text{ MPa}^{1/2}$. C'est plutôt un concept abstrait, car la cellulose cristalline n'est soluble que dans des cas exceptionnels, avec des solvants bien particuliers. Nous n'utiliserons cette valeur que pour fixer les

paramètres de répulsion entre les perles de cellulose et entre les perles de cellulose et celle de l'eau.

3.2.1.2 Morphologie à différent pourcentage de perles cristallines

Nous avons ensuite étudié la morphologie de la cellulose en fonction de différents pourcentages de cellulose cristalline variant de 35 % à 60 %. Les perles de celluloses amorphes et cristallines sont liées ensemble et seule la proportion de chacune change pour donner des pourcentages différents. Le paramètre de répulsion entre les perles est de 30 en unités réduites DPD, La Figure 3.17 présente les morphologies de la cellulose obtenues pour différents degrés de cristallinité de la cellulose.

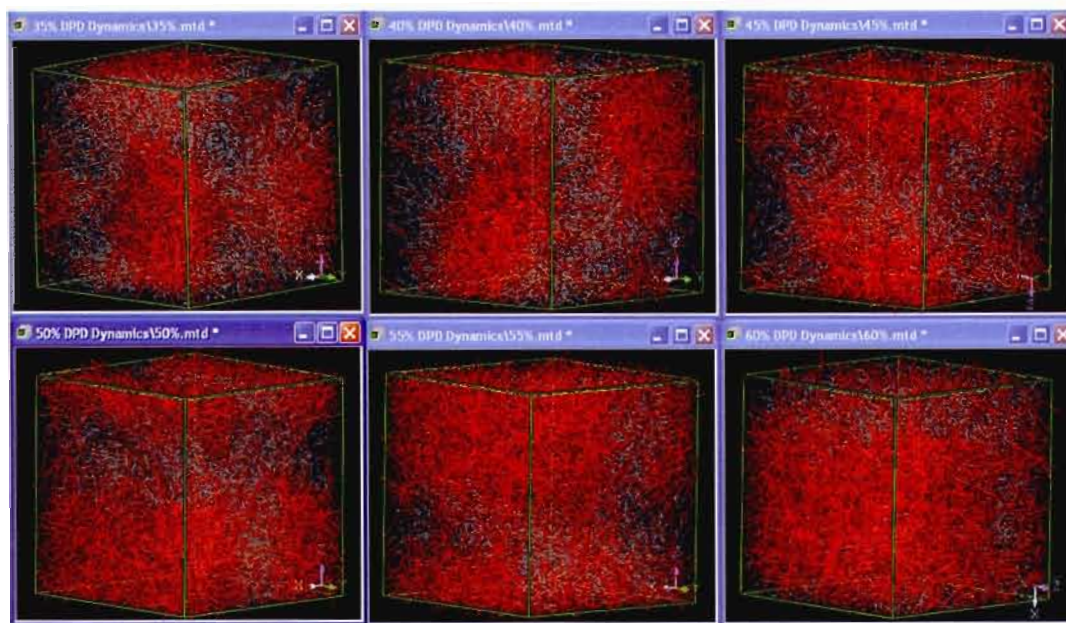


Figure 3.17 Morphologie de la cellulose à différents pourcentages de cellulose cristalline

On constate que la morphologie obtenue change selon le pourcentage qui augmente de gauche à droite et de haut en bas dans la Figure 3.17. Premièrement, à 35 % de cellulose cristalline, nous obtenons une structure micellaire où la partie cristalline est entourée par la partie amorphe. À 40 % de cristallinité, la micelle de cellulose cristalline s'allonge puis à 45 % la micelle est encore plus allongée et les micelles se touchent presque les unes des autres pour donner une tige qui se prolonge au-delà de la boîte périodique. À 50 % de cellulose cristalli-

ne, nous observons la formation d'un tube de cellulose cristalline qui se prolonge dans la direction de l'axe des y . La structure conserve cet alignement pour les pourcentages de 55 % et de 60 %. Le seul changement observé est la taille du tube qui grossit avec l'augmentation du pourcentage cristallin. Le tube carré obtenu à 50 % de perles cristallines correspond en moyenne à 15.3 en unité *DPD* de côté et le tube carré de 60 % de perles cristallines est de 16,0 en unité *DPD* de côté, soit respectivement 31,5 nm à 33,0 nm. La Figure 3.18 montre les dimensions des tubes de cellulose cristalline pour 50 % et 60 %.

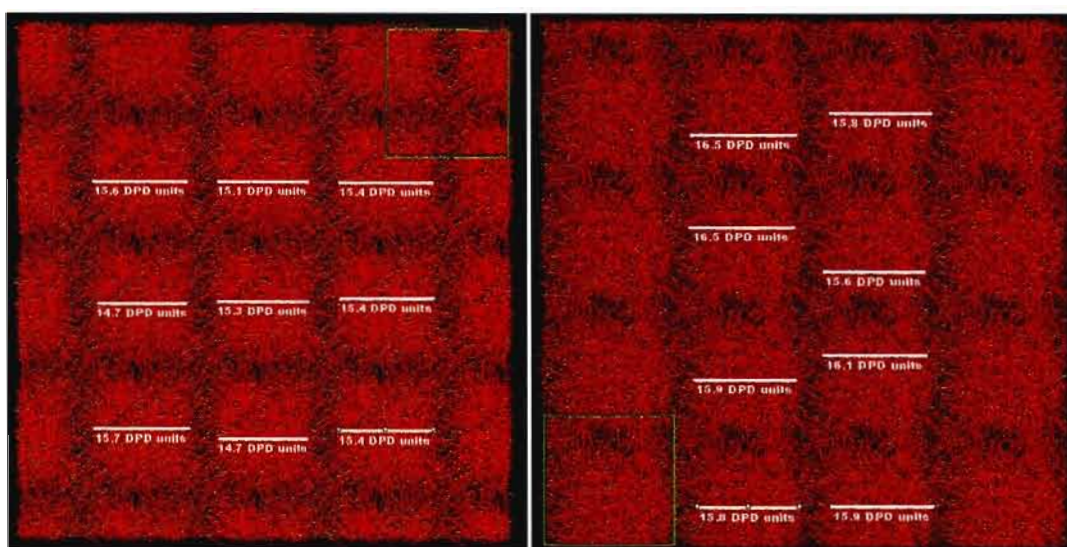


Figure 3.18 Dimensions mesurées pour les tubes à 50 % (à gauche) et 60 % (à droite) de cellulose cristalline.

La Figure 3.18 montre aussi l'expansion du domaine périodique et on constate ainsi la répétition de la structure. Les mesures ont été effectuées avec le logiciel *ImageJ* qui permet de corréler les pixels d'une image à une échelle connue. Comme nous connaissons la taille de la boîte à 20 unités *DPD*, nous pouvons l'utiliser comme échelle et déterminer la taille des tubes en comparaison avec la boîte. Nous avons effectué une moyenne sur les différentes mesures prises.

3.2.1.3 Alignement des perles

Afin de pouvoir aligner les molécules mésoscales dans une direction préférentielle, de manière à mimer l'orientation préférentielle rencontrée dans el milieu naturel des fibres, nous avons décidé d'imposer une contrainte de cisaillement à nos modèles pour forcer les perles à

s'aligner dans la direction de l'axe x . Nous avons simulé 50 000 itérations d'une morphologie d'une cellulose à 35 % cristalline qui nous servira de structure de base pour les simulations présentées dans cette section. Ensuite, nous avons redémarré la simulation avec 100 000 itérations, en imposant différents cisaillements à la structure. Nous avons fait varier le cisaillement de 0,1 à 0,5 en unités réduites de DPD . Les unités réelles du cisaillement correspondent à l'inverse du temps que l'on peut trouver en multipliant le cisaillement DPD avec le facteur de conversion. La Figure 3.19 montre l'effet du cisaillement sur la morphologie de la cellulose à 30 % cristallin.

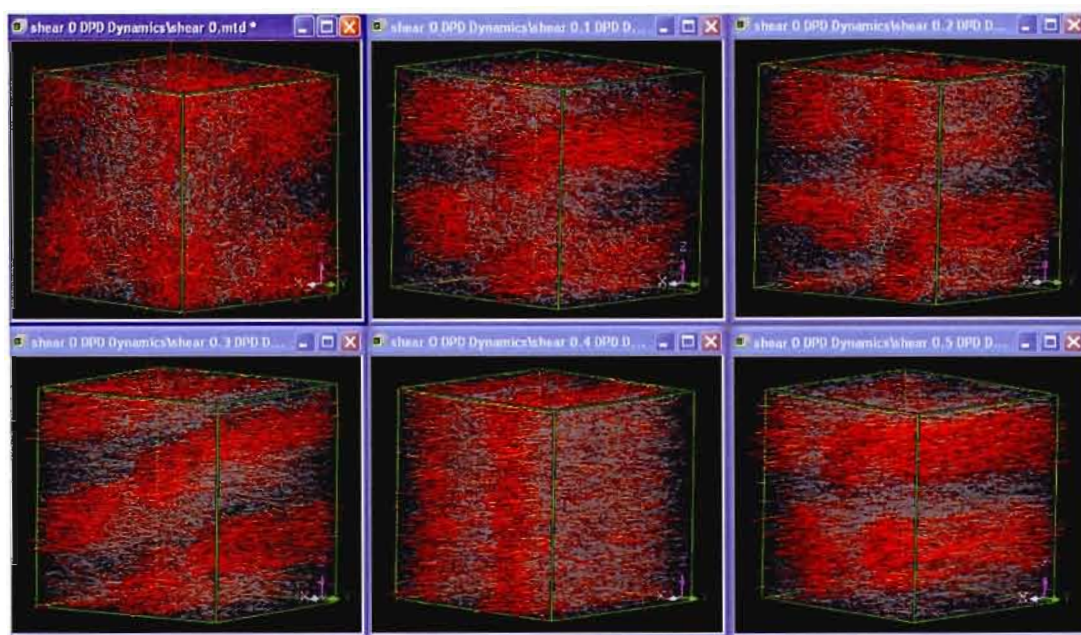


Figure 3.19 Morphologie de la cellulose à 30 % de cellulose cristalline en imposant un alignement des perles avec différents cisaillements

La première boîte en haut à gauche de la Figure 3.19 correspond à la structure initiale sans contrainte de cisaillement imposée, à laquelle nous imposerons les cisaillements subséquents, et les boîtes suivantes (à droite) représentent la morphologie de la cellulose sous une contrainte de cisaillement qui augmente par incréments de 0,1 de gauche à droite et de haut en bas. Premièrement, on remarque que les perles sont toutes alignées dans la direction de l'axe x . Deuxièmement, nous observons que la morphologie change selon la contrainte de cisaillement. Nous observons une structure cylindrique pour la cellulose cristalline à un ci-

saillement de 0,1, qui devient plus ovale à 0,2 et à 0,3. La morphologie devient lamellaire à 0,4 et elle revient à une forme plus cylindrique ovale à 0,5 de cisaillement. Pourquoi ce changement de structure? De plus, on peut constater que la cellulose cristalline traverse la largeur de la boîte dans la direction x et que la cellulose amorphe se retrouve tout autour de la partie cristalline. Cette structure est problématique, car elle veut dire que la cellulose cristalline peut avoir une longueur infinie dans la fibre.

Le fonctionnement du cisaillement peut expliquer le phénomène observé. La théorie des conditions frontière de Lees-Edwards fonctionne pour des domaines périodiques où l'on morcelle le domaine avec des briques [41]. Au centre de la boîte, les briques du haut se déplacent dans une direction et les briques du bas dans l'autre direction (direction x) ce qui impose un cisaillement. Ainsi, la perle qui sort dans le haut de la brique du centre (axe de z) va rentrer dans le bas de l'autre, mais légèrement décalée par rapport à sa sortie par une valeur Δx (Figure 3.20).

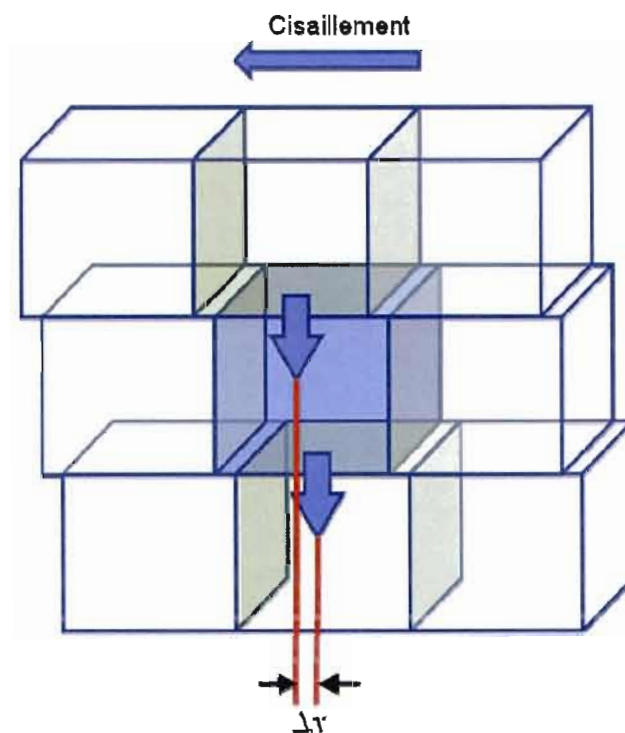


Figure 3.20 Conditions frontières périodiques, cisaillement imposé et déplacement

La différence entre les positions est proportionnelle la vitesse de l'écoulement des briques. Donc, si l'on augmente le cisaillement, on peut revenir à des structures que l'on observait à un cisaillement plus faible, car la perle rentre dans la seconde brique à la même position (Figure 3.21).

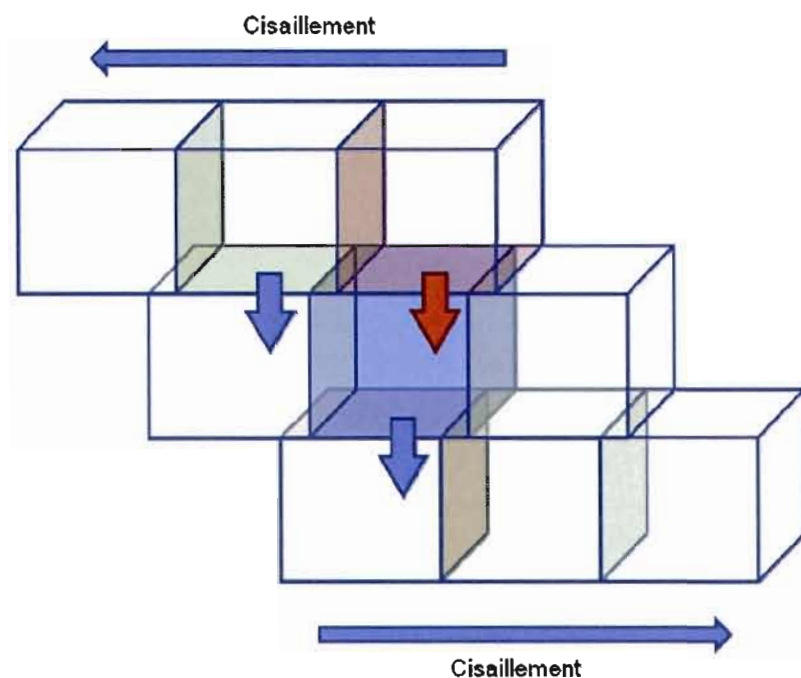


Figure 3.21 *Cisaillement imposé important et déplacement*

C'est une question de relativité de point de vue, de parcours et de vitesse. Ainsi, cela expliquerait pourquoi la morphologie revient à une structure cylindrique ovale avec un cisaillement de 0,5. De plus, nous ne pourrions pas observer, avec cette technique, une partie cristalline orientée avec une partie amorphe au bout de la partie cristalline, telle que rapporté dans la littérature [47], car la perle qui sort dans la direction x doit rentrer par le côté opposé. Mais pour le moment, le modèle présenté ici est celui qui se rapproche le plus de ce que l'on observe dans la réalité, c'est-à-dire une orientation des chaînes cellulose dans le sens de la croissance de la fibre dans l'arbre.

Nous avons aussi étudié la morphologie de la cellulose en imposant un cisaillement pour différents pourcentages de celluloses cristallines. Le cisaillement est de 0,2 en unité *DPD* et

les pourcentages de cristallinité varient de 35 % à 60 %. La Figure 3.22 montre les morphologies observées sous la contrainte de cisaillement.

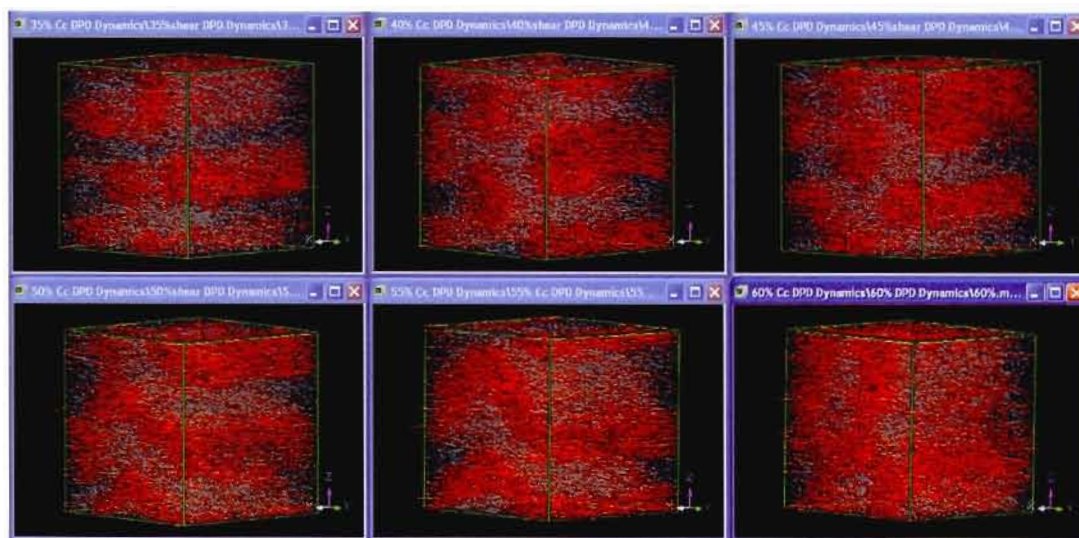


Figure 3.22 Morphologie de la cellulose à différents pourcentages de cristallinité en imposant un alignement aux perles avec un cisaillement de 0,2 en unités réduites DPD

On constate que le pourcentage de cellulose cristalline influence la structure de la cellulose lorsque l'on impose une contrainte de cisaillement. Nous avons des cylindres ovales à des pourcentages inférieurs à 45 % de cellulose cristalline et qui deviennent des couches lamellaires ondulées à 50 et 55 %. À 60 % de cellulose cristalline, nous avons une inversion des structures entre la cellulose cristalline et amorphe. La cellulose amorphe forme des cylindres ovales et la cellulose cristalline entoure ceux-ci dans un seul bloc.

Nos résultats montrent l'importance de l'interrelation qui existe entre la taille des molécules mésoscale, la contrainte de cisaillement imposée, et la taille de la boîte périodique utilisée. Un cisaillement moindre, imposé sur une période plus longue, associé à une boîte périodique plus grande éviterait certains artéfacts observés, mais cela augmenterait grandement la durée des calculs requis, bien au-delà de celui dont nous disposons.

3.2.2 Distribution de l'eau

Nous avons ajouté à notre modèle des perles d'eau (en bleu) pour observer la distribution de l'eau à travers une membrane de cellulose. Nous avons utilisé le paramètre de solubilité de l'eau de $23,0 \text{ MPa}^{1/2}$ pour notre premier modèle et nous avons ajusté ce paramètre pour les autres modèles. Il est à noter que nous avons ajusté le paramètre de solubilité de la cellulose cristalline à $41,4 \text{ MPa}^{1/2}$ afin de conserver le paramètre de répulsion à 30, car la valeur du volume de référence change dans l'équation Eq. 2.11 dû à la présence de l'eau. Nous avons fixé la fraction de l'eau à 10 % des perles et le pourcentage des perles cristallines à 50 %. La Figure 3.23 montre les trois modèles réalisés.

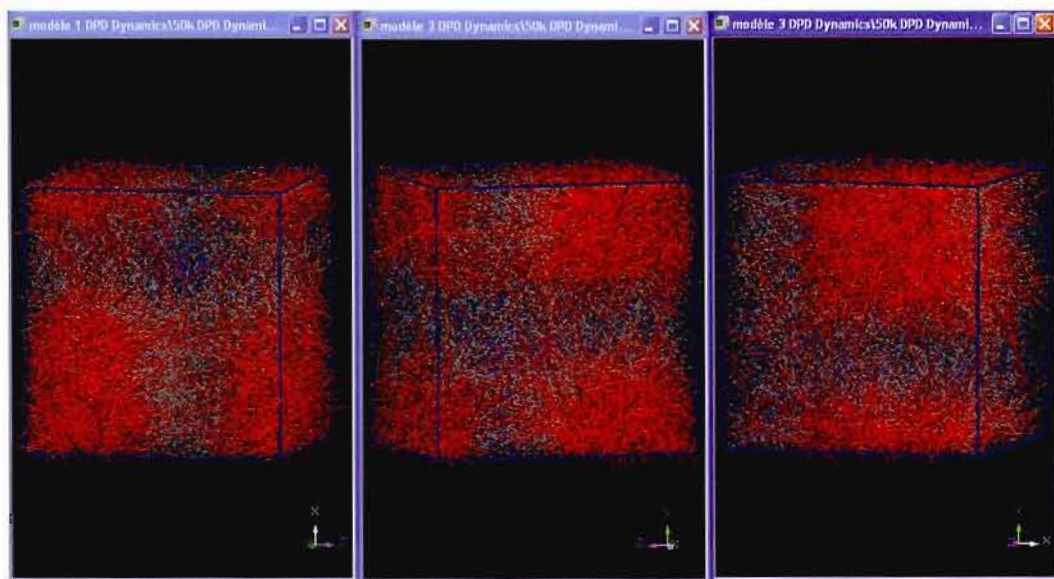


Figure 3.23 Distribution de l'eau dans trois modèles selon différents paramètres de répulsion entre les perles d'eau (bleu) et la cellulose

On reconnaît la morphologie de la structure observée dans la section 3.2.1.2, celle d'un tube rectangulaire. On constate la présence des perles d'eau dans la partie amorphe de la cellulose. On peut clarifier l'image en enlevant la cellulose cristalline et la cellulose amorphe pour mieux observer la distribution de l'eau dans la cellulose tel que présenté sur la Figure 3.24.

Le paramètre de répulsion dans le modèle 1 (Figure 3.24 à gauche) est trop élevé et il y a formation d'une bulle d'eau au centre de la partie amorphe.

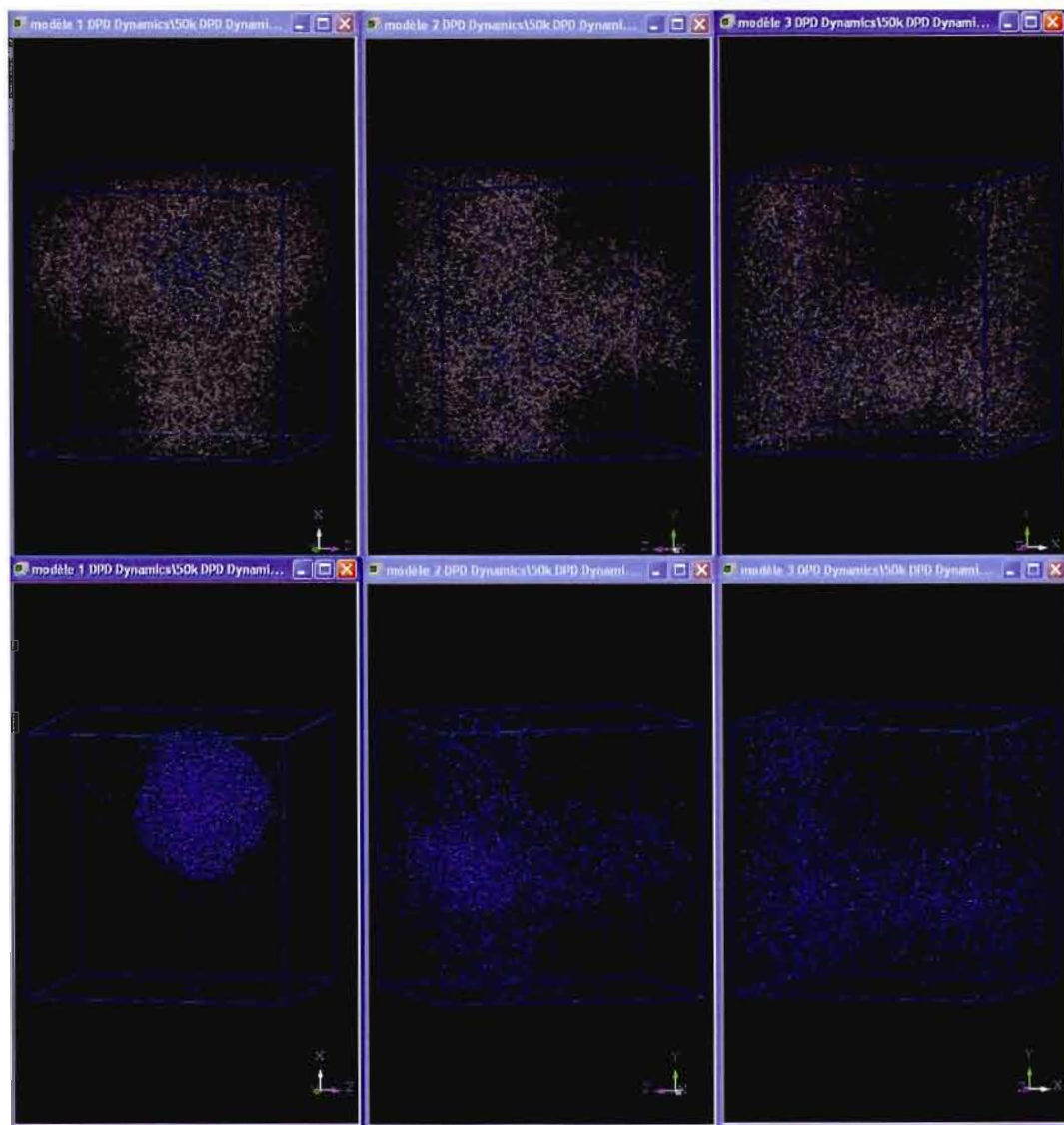


Figure 3.24 Distribution de l'eau dans trois modèles sans la partie cristalline en haut et sans la partie cristalline et la partie amorphe en bas

Nous avons donc augmenté le paramètre de solubilité pour diminuer le paramètre de répulsion entre les perles d'eau et la cellulose pour forcer les perles d'eau à se disperser dans la partie amorphe. Nous obtenons alors le modèle 2 (Figure 3.24 au centre) qui présente une meilleure distribution de l'eau, mais nous observons tout de même une concentration importante d'eau dans la région du centre à gauche de la boîte périodique. Nous avons créé un troi-

sième modèle (Figure 3.24 à droite) en continuant d'augmenter le paramètre de solubilité pour diminuer le paramètre de répulsion entre les perles de cellulose et l'eau. La distribution de l'eau est uniforme dans la partie amorphe de la cellulose telle que nous pensons qu'elle devrait être à cette échelle. Le Tableau 3.5 montre les valeurs des paramètres de solubilité que nous avons utilisées.

Tableau 3.5 Paramètres de solubilité et de répulsion des trois modèles

Modèle	1	2	3
Paramètre de solubilité de van Krevelen de l'eau ($\text{MPa}^{1/2}$)	23,0	28,8	30,7
Paramètre de répulsion entre eau et cellulose cristalline	63,8	43,4	38,3
Paramètre de répulsion entre eau et cellulose amorphe	40,9	29,2	27,0
Paramètre de répulsion entre Cc et Ca	30,0	30,0	30,0

3.2.3 Diffusion de l'eau

Le module *DPD* de Materials Studio permet d'obtenir des renseignements, sous forme d'un rapport, sur le coefficient de diffusion des perles en unités réduites *DPD*. Avec ce rapport de diffusion, nous avons étudié la diffusion des perles d'eau dans les modèles 1, 2 et 3. Le graphique suivant (Figure 3.25) montre le coefficient de diffusion des perles d'eau en fonction du temps en unités réduites *DPD*.

Le coefficient de diffusion au départ est grand, car la structure initiale est aléatoire et les perles vont vite se regrouper selon leur paramètre de répulsion. Ensuite, l'optimisation de la structure se fait de façon plus lente. Donc sur la Figure 3.25, on a escamoté les points des trois coefficients de diffusion initiaux, qui atteignent plus de 11 en unités réduites *DPD*, pour avoir une meilleure définition pour le reste du graphique. On remarque que le coefficient de diffusion des perles du modèle 3 est plus élevé que celui des modèles 1 et 2. En effet, la diminution du paramètre de répulsion entre les perles de cellulose et l'eau permet une meilleure diffusion des perles d'eau dans la cellulose. On peut trouver les vraies unités du coefficient de diffusion des perles avec l'équation Eq. 2.18. La Figure 3.26 montre le graphique du coefficient de diffusion des trois modèles selon le temps de la simulation.

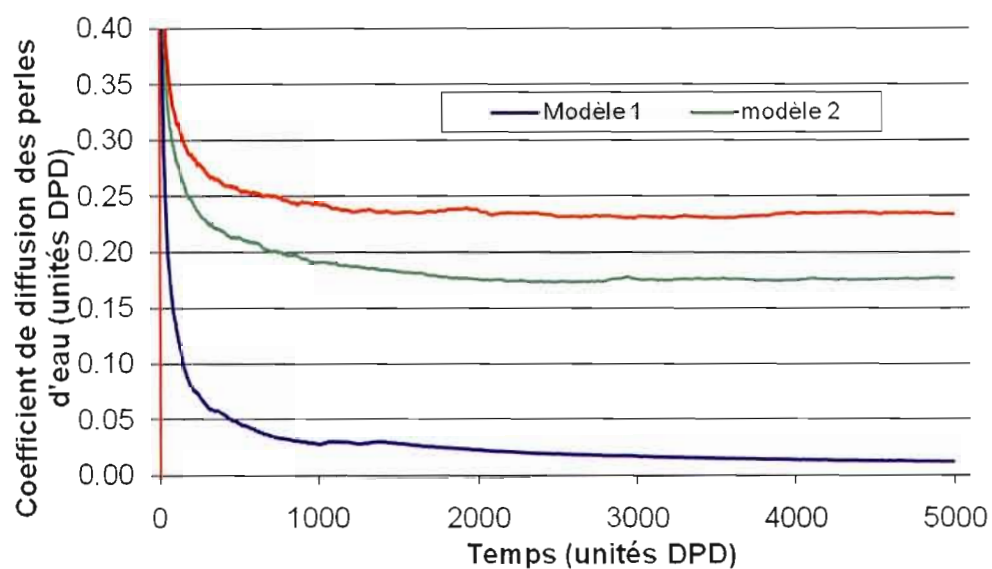


Figure 3.25 Coefficient de diffusion des perles d'eau en fonction du temps en unité DPD pour les trois modèles

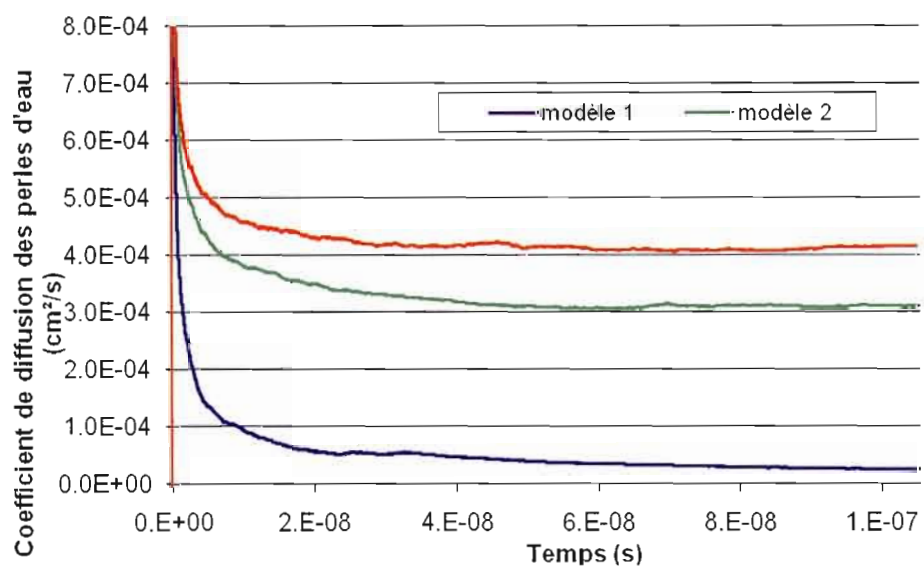


Figure 3.26 Coefficient de diffusion des perles d'eau en fonction du temps pour les trois modèles

Le Tableau 3.6, pour sa part, montre la valeur des coefficients de diffusion à la fin de la simulation pour les trois modèles et la valeur du coefficient de l'eau trouvée dans la littérature [48]. Le Tableau 3.6 présente les coefficients de diffusion calculés pour les trois différents modèles et celui trouvé dans la littérature.

Tableau 3.6 Coefficients de diffusion de l'eau des trois modèles

	Coefficient de diffusion ($\times 10^{-5}$ cm ² /s)	Facteur
Résultat modèle 1	2,24	1,4
Résultat modèle 2	31,2	19,5
Résultat modèle 3	41,3	25,8
Résultat de la littérature [48]	1,6	-

Si l'on compare la valeur du coefficient de diffusion du modèle 3 avec celle de la valeur de la littérature, on trouve un écart majeur d'un facteur de près de 26, i.e. plus d'un ordre de grandeur. Comment expliquer cet écart?

Premièrement, le coefficient de diffusion calculé avec le logiciel de Materials Studio va toujours surévaluer celui-ci par rapport à la valeur que l'on mesurerait en laboratoire, car les perles sont grossières et elles sont limitées dans leurs interactions entre elles, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de force de Van der Waals ou d'interaction Coulombique entre les perles.

De plus, la valeur trouvée dans la littérature est le coefficient de diffusion de l'eau dans une bille de cellulose utilisée comme transporteur pour des drogues dans le domaine pharmaceutique. Le coefficient de diffusion déterminé dans cet article est celui de l'eau qui diffuse dans les pores de la bille entre les fibres, combiné à la diffusion de l'eau dans la fibre de cellulose et ils n'arrivent pas à discriminer les deux diffusions dans leur calcul. Dans notre modèle, nous sommes à l'échelle de la diffusion dans la fibre de cellulose.

3.2.4 Pourcentage d'eau

Nous avons ensuite étudié la distribution de l'eau en changeant la quantité d'eau dans le modèle en modifiant la fraction massique de l'eau et celle de la cellulose dans l'onglet *System* de

la fenêtre de *DPD Calculation*. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux utilisés pour le troisième modèle déterminés dans la section 3.2.2. La Figure 3.27 montre les résultats.

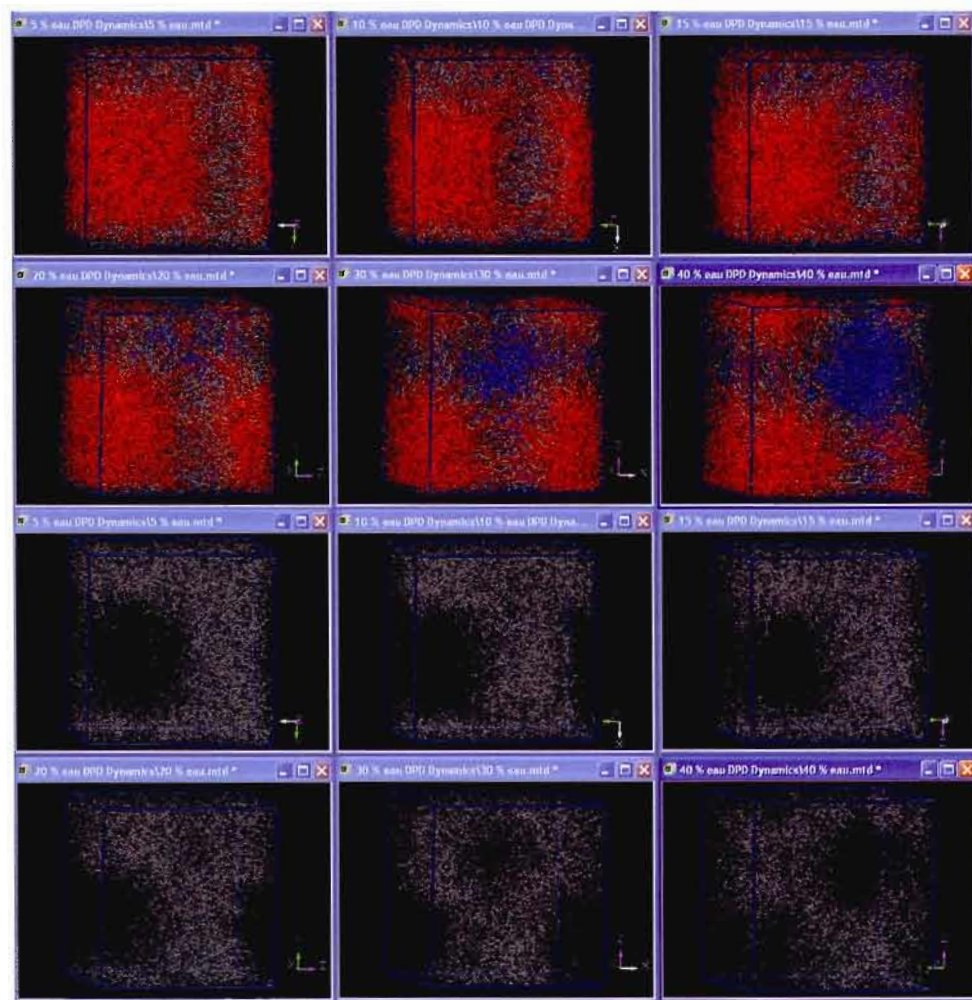


Figure 3.27 Structure de la membrane à différents pourcentages d'eau. En haut, il y a les trois composantes et en bas il n'y a que la partie amorphe (grise)

Nous avons, sur la Figure 3.27, six modèles où nous avons varié la quantité d'eau de 5 % à 40 %. Nous montrons dans le bas de la Figure 3.27, les mêmes modèles sans l'eau (les perles bleues) et sans la cellulose cristalline (les perles rouges) afin de bien voir la place que prend l'eau dans le modèle. On remarque une bonne distribution de l'eau dans la partie amorphe (les perles grises) du polymère jusqu'à 20 % d'eau. À 20 % d'eau, on commence à voir l'apparition d'un trou dans la partie amorphe dû à la place que prend l'eau dans le modèle. Ce

trou grossit de plus en plus lorsque l'on augmente le pourcentage en eau. Il y a donc formation de pore dans la cellulose et le processus mènera à une mise en solution de la cellulose telle qu'une mise en pâte d'une feuille de papier dans l'eau.

3.2.5 Rigidité des liaisons entre les perles de cellulose cristalline

Nous nous sommes finalement questionnés sur le choix de la rigidité des liens entre les perles de cellulose cristalline fixée à 100 en unités réduites *DPD*. Pouvons-nous obtenir une cellulose cristalline linéaire avec une rigidité moindre? La structure de la cellulose change-t-elle? Voici quelques interrogations auxquelles nous n'avons pas de réponse. Donc, nous avons simulé une cellulose à 50 % de cristallinité dans un domaine périodique de 20 unités *DPD* de côté pour 100 000 itérations. Nous avons modifié la rigidité de la liaison entre les perles cristallines de 25 à 150 par multiple de 25 en unités réduites *DPD*. La première observation que l'on constate sur la Figure 3.28, c'est que nous obtenons deux types de structure pour la cellulose uniquement en modifiant la rigidité des liens entre les perles cristallines.

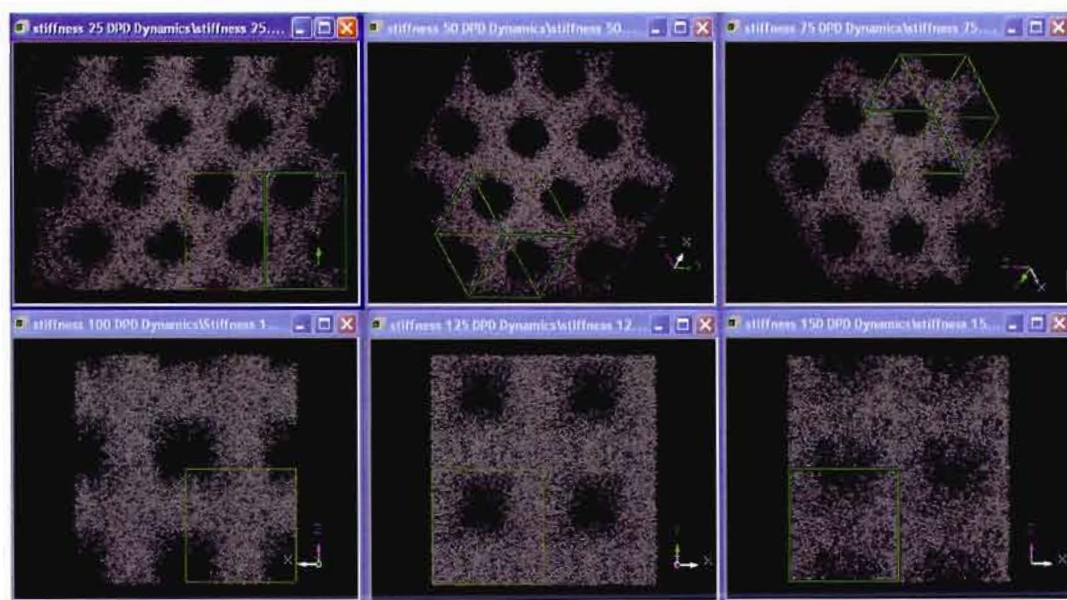


Figure 3.28 Structure des perles de cellulose amorphe pour des rigidités de liaisons entre les perles cristallines de 25, 50, 75, 100, 125 et 150 en unités réduites *DPD*

La Figure 3.28 ne montre que la structure des perles amorphes de la cellulose : on comprend que les trous sont en fait les zones occupées par les perles cristallines et ce n'est que par souci de clarté que nous n'avons pas montré les perles cristallines sur la figure. Ces trous représentent des tubes cristallins tels que nous l'observons dans la section 3.2.1.2 avec un pourcentage de 50 % de cellulose cristalline. Nous observons des tubes ronds pour des rigidités de 75 et moins ce qui diffère des tubes carrés pour des rigidités de 100 et plus. De plus, la structure pour des rigidités inférieures 75 est hexagonale, c'est-à-dire que chaque tube cylindrique des perles cristallines est entouré de six tubes cylindriques cristallins disposé en hexagone autour de lui. Tandis qu'à 100 et plus, nous avons une structure carrée où les tubes carrés sont orientés les uns sur les autres.

La deuxième observation que l'on constate c'est la mobilité des chaînes de cellulose cristalline qui devient moindre avec une rigidité élevée. En effet, si l'on ajoute les perles cristallines à la Figure 3.28, on observe une diminution de la définition entre les zones amorphes et cristallines lorsque l'on augmente la rigidité. La Figure 3.29 montre cette observation.

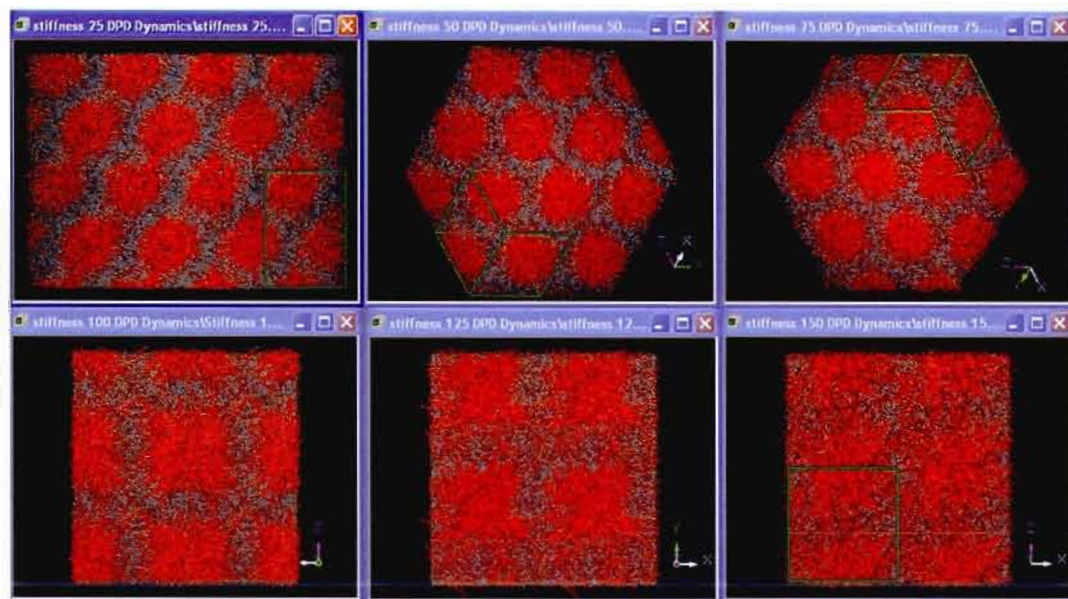


Figure 3.29 Structure de la cellulose selon des rigidités de liaison entre les perles cristallines variant de 25 à 150 par multiple de 25 en unités réduites DPD

En effet, avec une rigidité de 150 en unités réduites de *DPD*, on arrive difficilement à cerner où la cellulose cristalline se termine et où la cellulose amorphe débute. On comprend alors que l'augmentation de rigidité des liens cristallins diminue la liberté du mouvement des chaînes cristallines, c'est-à-dire qu'elle ne permet pas aux chaînes cristallines de se rapprocher les unes des autres aussi facilement qu'elles peuvent le faire à de niveau plus faible de rigidité. Ainsi, nous obtenons une zone floue, où l'on peut observer les deux parties de la cellulose.

Nous nous sommes posé une autre question à savoir à partir de quelle rigidité, imposée aux liaisons entre les perles cristallines, la partie amorphe passe d'une structure hexagonale à une structure carrée? Nous avons donc simulé les rigidités entre 75 et 100 par multiple de 2,5 en unités réduites *DPD* pour trouver cet état. La Figure 3.30 montre les modélisations à la limite du changement de structure entre de 87,5 et 95 de rigidité en unités réduites.



Figure 3.30 Structure des perles amorphes à la limite entre les patrons de structure carrée ou hexagonale

Cette figure montre la structure de la partie amorphe de la cellulose (grise). Les simulations faites jusqu'à 87,5 de rigidité, nous révèle une structure hexagonale. À partir de 90 de rigidité, nous commençons à observer des structures particulières. La structure observée à 90 de rigidité est, pour le moins, étrange, car nous observons des tubes carrés sur deux axes de la

boîte. La simulation fut répétée deux fois afin de nous assurer des observations obtenues. La Figure 3.31 montre les structures observées pour la cellulose avec une rigidité de 90.

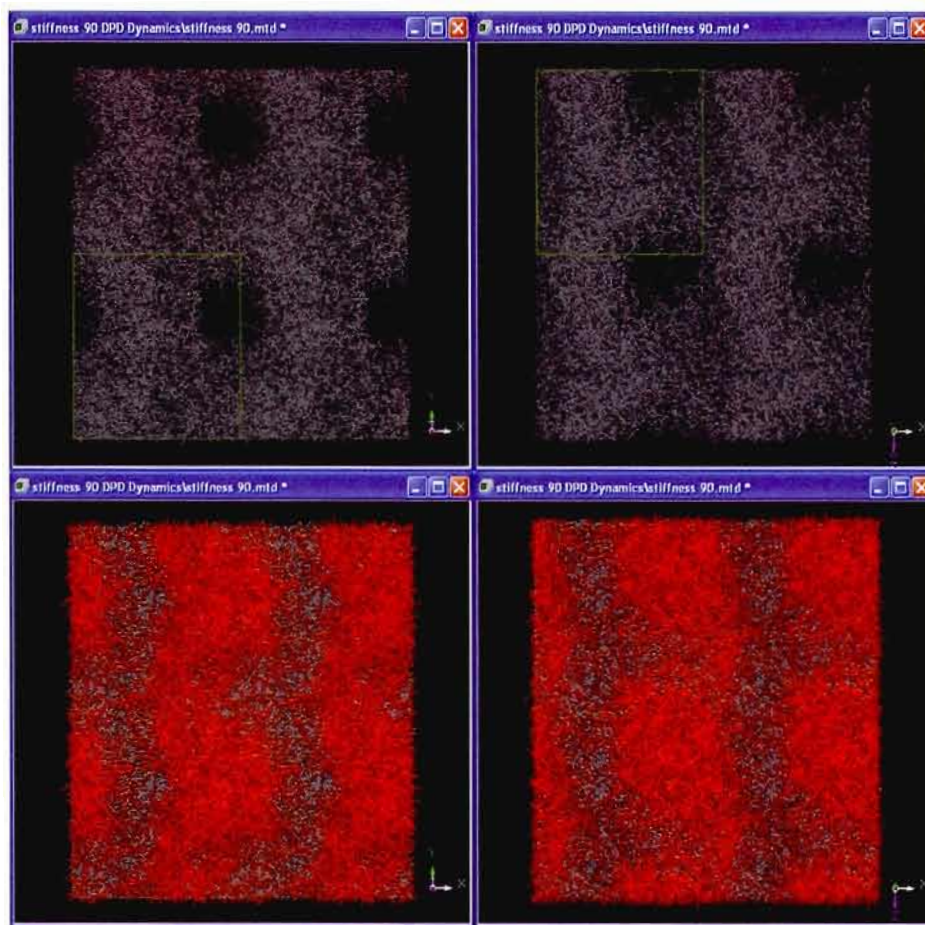


Figure 3.31 Structure des perles amorphes (en haut) et de la cellulose (en bas) à une rigidité de 90 en unités réduites DPD

On constate avec la structure amorphe que nous pouvons observer des tubes carrés qui sont bien définis selon l'axe z et moins bien définis selon l'axe y . Avec les perles de cellulose cristalline, c'est-à-dire les fenêtres du bas de la Figure 3.31, on observe que le tube n'est pas de forme régulière, probablement à cause de la présence de la cellulose amorphe.

Ensuite, sur la Figure 3.30, nous retrouvons une structure hexagonale à 92,5 de rigidité et pour finalement trouver une structure carrée avec 95 et plus de rigidité entre les liens cristallins. La simulation à 92,5 fut répétée deux fois afin de valider l'observation, car nous

croyions que la zone de transition était à une rigidité de 90. Présentement, nous n'arrivons pas expliquer les morphologies des simulations avec une rigidité de 90 et de 92,5 en unité réduite *DPD*.

CHAPITRE 4 - Conclusion

L'objectif de ce projet est de modéliser le transfert de chaleur et d'humidité à travers une membrane de cellulose. Afin d'y parvenir, plusieurs expériences en laboratoire ont été effectuées pour révéler la structure des chaînes polymériques de la cellulose par microscopie électronique à transmission afin de corréler ces observations à un modèle de la cellulose.

Plusieurs expériences ont été réalisées pour observer la structure de la cellulose par microscopie électronique et augmenter le contraste entre les chaînes polymériques avec des métaux lourds tels que le cuivre et l'uranium. Le premier essai consistait à imprégner du papier et des fibres de cellulose de la compagnie Aldrich avec une solution de formate de cuivre et de réduire les ions cuivriques en cuivre métallique par chauffage sous atmosphère inerte. Cette méthode n'a pas permis de révéler la structure de la cellulose, car le cuivre ne s'est déposé que sur la surface des fibres, ne montrant ainsi aucun détail au niveau des chaînes polymériques. De plus, la distribution du cuivre ne s'est pas avérée uniforme car la taille des particules varie beaucoup.

Ensuite, nous avons tenté de contrôler la distribution du cuivre dans la cellulose en associant le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine à chaque unité glucose de la cellulose. Des essais ont été réalisés sur l'amidon, un polysaccharide qui ressemble à la cellulose et qui est plus facile à dissoudre que cette dernière. La réduction des ions cuivriques a été réalisée en chauffant la solution d'hydroxyde de cupriéthylènediamine ou la solution de cupriéthylènediamine-cellulose ou encore la solution de cupriéthylènediamine-amidon, dans une solution basique d'éthylène glycol. Par microscopie électronique (MET), nous observons des agrégats d'amidon et de cuivre métallique mal définis. L'observation de la cellulose avec le cuivre métallique n'a pas été effectuée avec cette méthode, car le solide provenant de la réduction était trop dur et compact pour arriver à le disperser finement.

Nous avons employé un autre agent réducteur, soit l'hydrazine, pour réduire le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine. Cette méthode de réduction a l'avantage de pouvoir

s'effectuer à la température de la pièce. Plusieurs expériences de réduction avec l'hydrazine ont été réalisées dans différentes conditions sur le complexe d'hydroxyde de cupriéthylène-diamine seul, le complexe associé à l'amidon et le complexe associé à la cellulose. Nous avons obtenu des micrographies des particules de cuivre métallique distribuées dans la matrice de cellulose de taille de 4 ± 1 nm. Cette technique ne permet pas d'observer les chaînes polymériques de cellulose, car le cuivre semble se décrocher des unités glucose avant la réduction et il s'agglomère en particule de 4 nm. À tout le moins, cette méthode permet une meilleure distribution du cuivre dans la matrice que les méthodes de réduction précédentes.

Une autre méthode fut employée pour observer la structure de la cellulose, soit l'oxydation des alcools primaires en surface des fibres de cellulose avec le 4-acétamido-TEMPO. Ensuite avec une bonne agitation, les fibres de cellulose sont séparées en nanofibres à cause des forces de répulsion électrostatiques entre les groupements carboxylates. Nous parvenons, avec cette technique, à obtenir des tiges de nanofibres avec un diamètre moyen de 5 ± 1 nm et une longueur moyenne de 302 ± 52 nm.

Nous avons bâti nos modèles de cellulose avec la méthode *DPD* de la suite de logiciel Materials Studio. Le paramètre de répulsion entre les perles de cellulose cristalline et la cellulose amorphe a été fixé 30 en unités réduites *DPD*. À partir de ce paramètre de répulsion, nous avons réalisé plusieurs modèles de la cellulose avec différents pourcentages de cristallinité de la cellulose et nous avons constaté que la morphologie de la cellulose se modifie en fonction du degré de cristallinité. Nous observons aussi que les chaînes de cellulose cristalline se séparent de celles de la cellulose amorphe, mais que les chaînes sont orientées aléatoirement dans toutes les directions. Nous avons donc imposé différentes contraintes de cisaillements aux perles pour les aligner dans une direction et nous en avons constaté l'effet sur la morphologie de la cellulose. Nous obtenons dans ces conditions des tiges de cellulose cristalline alignées qui se prolongent au-delà du domaine périodique avec une cellulose amorphe qui l'entoure.

Nos résultats montrent l'importance de l'interrelation qui existe entre la taille des molécules mésoscale, la contrainte de cisaillement imposée, et la taille de la boîte périodique utilisée. Un cisaillement moindre, imposé sur une période plus longue, associé à une boîte périodique plus grande éviterait certains artéfacts observés, mais cela augmenterait grandement la durée

des calculs requis, bien au-delà de celui dont nous disposions. Ensuite, des perles d'eau ont été ajoutées à nos modèles de cellulose en utilisant trois paramètres de répulsion différents entre l'eau et la cellulose. Nous obtenons, avec notre troisième modèle, une distribution des perles d'eau dans la partie amorphe du polymère de cellulose, ce qui nous semble être la bonne représentation de l'eau dans la cellulose à cette échelle. Les coefficients de diffusion de l'eau des trois modèles ont été déterminés et nous obtenons pour le modèle 3 un coefficient de diffusion de $4,13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Finalement, nous avons étudié la morphologie de la cellulose pour différentes rigidités du lien entre les perles de cellulose cristalline et nous avons constaté deux structures de cellulose soit un arrangement hexagonal pour des rigidités de moins 87,5 en unités réduites *DPD*, et un arrangement carré pour des rigidités de plus de 95 en unités réduites *DPD*. La morphologie entre ces deux valeurs donne un mélange de structures que nous n'arrivons pas pour le moment à expliquer convenablement.

Travaux Futurs

Des travaux futurs sont à réaliser suite aux résultats obtenus. Pour la partie « *observation de la cellulose* », il serait intéressant de précipiter la cellulose associée au cupriéthylènediamine dans une solution de méthanol basique afin de conserver la cellulose anionique pour que le complexe de cuivre reste fixé avec celle-ci lors de la réduction. De plus, il serait intéressant de combiner les nanofibres de cellulose obtenus par oxydation au TEMPO avec le complexe d'hydroxyde de cupriéthylènediamine tout en réduisant le cuivre avec l'hydrazine.

Pour la partie « *modélisation de la cellulose* », il y en a encore beaucoup de développement à faire dans le futur. La porosité et la perméabilité de la cellulose vont être étudiées avec la méthode *DPD*. L'étude de la morphologie de la cellulose pour des domaines périodiques plus grands devra être réalisée. L'ajout d'un autre polymère à la cellulose (le polymère absorbant des membranes des échangeurs d'air) sera aussi à l'étude afin de déterminer la morphologie finale de l'ensemble. Finalement, le coefficient de diffusion, la porosité et la perméabilité de cette membrane vont être déterminés.

Annexe

Exemple de calcul d'incertitude

Exemple 1 : Calcul de l'incertitude sur la densité de la solution de formate de cuivre à 0,25 M de la section 2.3.1.

$$d = \frac{m}{V}$$

Où m est la masse pipetée à $5,1795 \pm 0,0001$ g
 V est le volume pipeté à $5,00 \pm 0,05$ mL
 d est la densité en g/mL

$$dd = \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial m} dm\right)^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial V} dV\right)^2}$$

$$dd = \sqrt{\left(\frac{1}{V} dm\right)^2 + \left(\frac{-m}{V^2} dV\right)^2}$$

$$dd = \sqrt{\left(\frac{0,0001g}{5,00ml}\right)^2 + \left(\frac{-5,1795g}{(5,00ml)^2} 0,05ml\right)^2}$$

$$dd = 0,01 \frac{g}{ml}$$

Donc

$$d = 1,04 \pm 0,01 \frac{g}{ml}$$

Exemple 2 : Calcul de l'incertitude sur la concentration de la solution de formate de cuivre tétrahydraté à 0,25 M de la section 2.3.1.

$$C = \frac{m}{MMV}$$

Où C est la concentration de la solution en mol/L
 m est la masse de formate de cuivre à $5,6259 \pm 0,0001$ g
 V est le volume du ballon à $100,00 \pm 0,08$ mL
 MM est la masse molaire à 225,16 g/mol

$$dC = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial m} dm\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V} dV\right)^2}$$

$$dC = \sqrt{\left(\frac{1}{MMV} dm\right)^2 + \left(\frac{-m}{MMV^2} dV\right)^2}$$

$$dC = \sqrt{\left(\frac{0,0001g}{\left(225,16 \frac{g}{mol}\right)(100,00ml)}\right)^2 + \left(\frac{-5,6259g}{\left(225,16 \frac{g}{mol}\right)(100,00ml)^2} \cdot 0,08ml\right)^2}$$

$$dC = 2 \times 10^{-7} \frac{mol}{ml} = 0,0002 \frac{mol}{L}$$

Donc

$$C = 0,2499 \pm 0,0002 \frac{mol}{L}$$

Exemple 3 : Calcul de l'incertitude sur le poids théorique de Cu^0 du tableau 3.1 de la section 3.1.1.

$$m_t = \frac{MM_{Cu}(m_h - m_s)C}{1000d}$$

Où m_t est la masse théorique de cuivre métallique
 m_h est la masse du papier humide de $0,3932 \pm 0,0001$ g
 m_s est la masse du papier sec de $0,1625 \pm 0,0001$ g

C est la concentration de la solution à $0,2499 \pm 0,0002$ M
 d est la densité de la solution à 0,25 M de $1,04 \pm 0,01$ g/ml
 M_{Cu} est la masse molaire du cuivre de 63,55 g/mol

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{\partial m_t}{\partial m_h} dm_h\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial m_s} dm_s\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial d} dd\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial C} dC\right)^2}$$

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{MM_{Cu}C}{1000d} dm_h\right)^2 + \left(\frac{MM_{Cu}C}{1000d} dm_s\right)^2 + \left(-\frac{MM_{Cu}(m_h - m_s)C}{1000d^2} dd\right)^2 + \left(\frac{MM_{Cu}(m_h - m_s)}{1000d} dC\right)^2}$$

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{\left(63,55 \frac{g}{mol}\right)\left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,0001g\right)^2 + \left(\frac{\left(63,55 \frac{g}{mol}\right)\left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,0001g\right)^2 + \left(-\frac{63,55 \frac{g}{mol} (0,3932g - 0,1625g) \left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)^2} 0,01 \frac{g}{ml}\right)^2 + \left(\frac{63,55 \frac{g}{mol} (0,3932g - 0,1625g)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,0002 \frac{mol}{L}\right)^2}$$

$$dm_t = 0,00003g$$

Donc

$$m_t = 0,00354 \pm 0,00003g$$

Exemple 4 : Calcul de l'incertitude sur le rendement de la réduction du formate de cuivre dans le papier pour la concentration de 0,25 M et pour l'essai 1 du tableau 3.1 de la section 3.1.1.

$$R = \frac{m_d}{m_t} 100\%$$

Où m_d est la masse déduite du cuivre métallique dans le papier de $0,0022 \pm 0,0001$ g

m_t est la masse théorique du cuivre de $0,00354 \pm 0,00003$ g

$$dR = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial m_d} dm_d\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial m_t} dm_t\right)^2}$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{100\%}{m_t} dm_d\right)^2 + \left(-\frac{100\%(m_d)}{(m_t)^2} dm_t\right)^2}$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{100\%(0,0001g)}{0,00354g}\right)^2 + \left(\frac{-100\%(0,0022g)}{(0,00354g)^2} 0,00003g\right)^2}$$

$$dR = 3\%$$

Donc

$$R = 62 \pm 3\%$$

Exemple 5 : Calcul de l'incertitude sur le poids théorique de Cu^0 du tableau 3.1 de la section 3.1.1 avec une variation de 5 % sur le papier soit $\pm 0,008$ g

$$m_t = \frac{MM_{Cu} (m_h - m_s) C}{1000d}$$

Où m_t est la masse théorique de cuivre métallique

m_h est la masse du papier humide de $0,393 \pm 0,008$ g

m_s est la masse du papier sec de $0,163 \pm 0,008$ g

C est la concentration de la solution à $0,2499 \pm 0,0002$ M

d est la densité de la solution à 0,25 M de $1,04 \pm 0,01$ g/ml

M_{Cu} est la masse molaire du cuivre de 63,55 g/mol

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{\partial m_t}{\partial m_h} dm_h\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial m_s} dm_s\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial d} dd\right)^2 + \left(\frac{\partial m_t}{\partial C} dC\right)^2}$$

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{MM_{Cu}C}{1000d} dm_h\right)^2 + \left(\frac{MM_{Cu}C}{1000d} dm_s\right)^2 + \left(-\frac{MM_{Cu}(m_h - m_s)C}{1000d^2} dd\right)^2 + \left(\frac{MM_{Cu}(m_h - m_s)}{1000d} dC\right)^2}$$

$$dm_t = \sqrt{\left(\frac{\left(63,55 \frac{g}{mol}\right)\left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,008g\right)^2 + \left(\frac{\left(63,55 \frac{g}{mol}\right)\left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,008g\right)^2 + \left(-\frac{63,55 \frac{g}{mol} (0,393g - 0,163g) \left(0,2499 \frac{mol}{L}\right)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)^2} 0,01 \frac{g}{ml}\right)^2 + \left(\frac{63,55 \frac{g}{mol} (0,393g - 0,163g)}{\left(1000 \frac{ml}{L}\right)\left(1,04 \frac{g}{ml}\right)} 0,0002 \frac{mol}{L}\right)^2}$$

$$dm_t = 0,0001g$$

Donc

$$m_t = 0,0035 \pm 0,0001g$$

Exemple de calcul d'incertitude sur le rendement de la réduction du formate de cuivre dans le papier pour la concentration de 0,25 M et pour l'essai 1 avec une variation de 5% sur le papier soit $\pm 0,008$ g.

$$R = \frac{m_d}{m_t} 100\%$$

Où m_d est la masse déduite du cuivre métallique dans le papier de $0,002 \pm 0,008$ g
 M_t est la masse théorique du cuivre de $0,0035 \pm 0,0001$ g

$$dR = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial m_d} dm_d\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial m_t} dm_t\right)^2}$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{100\%}{m_t} dm_d\right)^2 + \left(-\frac{100\%(m_d)}{(m_t)^2} dm_t\right)^2}$$

$$dR = \sqrt{\left(\frac{100\%(0,008g)}{0,00354g}\right)^2 + \left(\frac{-100\%(0,002g)}{(0,0035g)^2} 0,0001g\right)^2}$$

$$dR = 200\%$$

Donc

$$R = 62 \pm 200\%$$

Exemple de calcul d'incertitude sur la masse de cuivre obtenue par l'analyse ICP pour l'essai 1.

$$m = \frac{CV}{1000}$$

Où C est la concentration de la solution $234,2 \pm 0,5$ mg/L
V est le volume du ballon à $50,00 \pm 0,05$ mL
MM est la masse molaire à 225,16 g/mol

$$dm = \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial C} dC\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial V} dV\right)^2}$$

$$dm = \sqrt{\left(\frac{V}{1000} dC\right)^2 + \left(\frac{C}{1000} dV\right)^2}$$

$$dm = \sqrt{\left(\frac{50,00ml}{1000 \frac{ml}{L}} 0,5 \frac{g}{ml}\right)^2 + \left(\frac{234,2 \frac{mg}{L}}{1000 \frac{ml}{L}} 0,05ml\right)^2}$$

$$dm = 0,03mg$$

Donc

$$m = 23,42 \pm 0,03g$$

Bibliographie

- 1 Gobeil, L., « *Papyrus I* », Consolidated-Bathurst Inc, chapitre 3, (1986), p.69-86.
- 2 Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker inc, Chapitre 1 – *Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall*, (2001) p. 1-50
- 3 Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker inc, Chapitre 2 – *Chemical Composition and Distribution*, (2001) p. 51-82
- 4 Carraher, Jr. C., E., *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker inc, Chapitre 10, (2003), p.368-451
- 5 Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker inc, Chapitre 4 – *Chemistry of Lignin*, (2001) p. 109-174
- 6 Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker inc, Chapitre 25 – *Pulping Chemistry*, (2001) p. 859-905
- 7 Drolet, J.M., Bâillon, J.P., Masounave, J., *Des Matériaux*, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, chapitre 1, (1986), p. 1-21.
- 8 Darnell, J., Loddish, H., Baltimore, D., *Biologie moléculaire de la cellule*, Édition De boeck Université, Chapitre 4, (1990), p. 126-129
- 9 Colliex, C., *La microscopie électronique*, Que sais-je ?, **1045**, Presses universitaires de France (1996)
- 10 Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Chimie analytique*, Édition DeBoeck Université, Chapitre 26, p. 611-635.
- 11 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 3 – *Ab initio Methods*, (2001), p. 19-31.
- 12 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 4 – *Semiempirical Methods*, (2001), p. 32-41.
- 13 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 5 – *Density Functional Theory*, (2001), p. 42-48.

-
- 14 Kohn, W., Sham, L. J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Coorelation Effects*, Phys. Rev. **140: 4A**, (1965), A1133-A1138
 - 15 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 6 – *Molecular Mechanics*, (2001), p. 49-59.
 - 16 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 35 – *Mesoscale Methods*, (2001), p. 273-276.
 - 17 Koelman, J.M.V.A, Hoogerbrugge, P.J, *Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear*, Europhys. Lett., **21:3**, (1993), p. 363-8.
 - 18 Maiti, A., McGrother, S., *Bead-bead interaction parameters in dissipative particle dynamics: Relation to bead-size, solubility parameter, and surface tension*, J. Chem. Phys. **120**, (2004), p.1594-1601.
 - 19 Español, P., Warren, P., *Statistical mechanics of dissipative particule dynamics*, Europhys. Lett., **30:4**, (1995), 191-6.
 - 20 Groot, R.D., Warren, P.B., *Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation*, J. Chem. Phys., **107:11**, (1997), p. 4423-4435.
 - 21 Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1953).
 - 22 Lemire, A., *Utilisation des formates de métaux complexés pour l'obtention de particules métalliques dans des polymères*, mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Trois-Rivières, (2007)
 - 23 Daneault, C., Robert, S., Leduc, C., *Formamidine Sulfinic Acid Used as a Bleaching Chemical on Softwood TMP*, Res Chem. Intermed., **21:3-5** (1995), p. 521-533.
 - 24 Robert, S., Daneault, C., Foesser, M., *Sulfurated Borohydride Used as Bleaching Chemical on a Softwood TMP*, Res Chem. Intermed., **21:3-5** (1995), p. 563-576.
 - 25 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., *Bleaching with New Reductive Chemicals: Replacement of Hydrosulphite*, Pulp and Paper Canada, **98:3**, (1997), p. 51-55.
 - 26 Pedneault, C., Pellerin, C., Robert, S., *Amine Boranes Used as New Reductive Bleaching Chemicals on a Softwood Pulp*, Tappi J., **82:2**, (1999), p. 110-114.
 - 27 Pellerin, C., Pedneault, C. Robert, S., *Bleaching Chemistry of Amine Boranes with Lignin Model Compounds*, J. Pulp Paper Sci., **26:12**, (2000), p. 436-440.

-
- 28 L'Ecuyer, N., Lobit, C., Geldes, A., Robert, S., *Reductive Bleaching of Mechanical Pulps by Amineboranes - Molecular Simulation and Reaction Mechanisms*, 12th Intl. Symp. Wood Pulp. Chem., Madison, WI, (2003) June 9-12., 143-146.
 - 29 L'Ecuyer, N., Laplante, M.C., Robert, S., *Molecular simulation and reaction mechanisms of the reductive bleaching of mechanical pulps by amineboranes*, 13th Intl. Symp. Wood Fibre Pulp. Chem., Auckland, New Zealand, (2005) May 16-19, Volume 2, 265-271.
 - 30 Robert, S., Daneault, C., *Yellowing mechanism and kinetics of thick handsheets of softwood thermomechanical pulp*, J. Wood Chem. Technol., **15:1** (1995), p. 113-133.
 - 31 Bourgoing, S., Leclerc, É., Martin, P., Robert, S., *Use of Fluorescent Whitening Agents to Inhibit Light-Induced Colour Reversion*, J. Pulp Paper Sci., **27:7**, (2001), p. 240-244.
 - 32 Bourgoing, S., Martin, P., Leclerc, É., Robert, S., *Inhibition of Light Induced Colour Reversion of Softwood TMP by Fluorescent Whitening Agents - A Molecular Simulation Study*, The Proceedings of the First Applied Pulp & Paper Molecular Modelling Symposium, Montréal, Edited by R. Gaudreault, M.A. Whitehead, T.G.M. van de Ven, Cascades Inc., (2006), p.77-93.
 - 33 L'Ecuyer, N., Robert, S., Lapierre, L., Méthot, M., Bouchard, J., *Determination of Degree of Polymerization Distribution of Canadian Kraft Pulps: Problems and Solutions*, 13th Intl. Symp. Wood Fibre Pulp. Chem., Auckland, New Zealand, (2005) May 16-19, Volume 3, 217-219.
 - 34 L'Ecuyer, N., Robert, S., Bouchard, J., *Molecular Simulation of Phenylcarbalilation Reaction and Aggregation of Cellulose for Determination of Degree of Polymerization Distribution*, First Applied Pulp & Paper Molecular Modelling Symposium, Montréal, (2005), August 24-26, 275.
 - 35 L'Ecuyer, N.; Robert, S.; Lapierre, L. and Bouchard, J., *Determination of Degree of Polymerization Distributions of Canadian Kraft and Sulphite Pulps: Problems and Solutions*, J. Pulp Paper Sci., **33:2** (2007), p. 55-59.
 - 36 Fievet, F., Lagier, J.P. Figlarz, M., *Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process*, MRS Bull., **14**, (1989), p. 29
 - 37 Le Roux, J., Daneault, C., Chabot, B., *Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties*, Pulp & Paper Canada, **107:4**, (2006), p. 39-42
 - 38 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*, Biomacromolecules, **8**, (2007), p. 2485-2491

-
- 39 "DPD and Mesocite",
<http://accelrys.com/products/materials-studio/modules/mesocite.html>,
consulté le 3 avril 2009.
- 40 Young, D., *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*, Éditions Wiley Inter-Science, Chapitre 30 – *Structure-Property Relationship*, (2001), p. 243-251.
- 41 Cummings, P.T., Morriss, G.P., *Non-equilibrium molecular dynamics calculation of the shear viscosity of liquid rubidium*, J. Phys. F. Met. Phys., **17**, (1987), p. 593-604.
- 42 Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker Inc., (2002)
- 43 Wescott, J.T., Qi, Y., Subramanian, L., Capehart, T.W., *Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes*, J. Chem. Phys., **124**:134702, (2006), p.1-14.
- 44 Gallay, W., *Stability of Dimensions and Form of Paper*, Tappi, **56**:11, (1973), p. 54-63
- 45 Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Chapitre 10, (1988), p. 316-317.
- 46 Matthews, J.F., Skopec, C.E., Mason, P.E., Zuccato, P., Torget, R.W., Sugiyama, J., Himmel, M.E., Brady, J.W., *Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I β* , Carbohydrate Research, **341**, (2006), p. 138-152.
- 47 Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T., *Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels*, Biomacromolecules, **8**, (2007), p. 1934-1941
- 48 Ek, R., Lennholm, H., Davidson, R., Nyström, C., Ragnarsson, G., *Pore swelling in beads made of cellulose fibres and fibre fragments*, International Journal of Pharmaceutics, **122**, (1995), 49-56